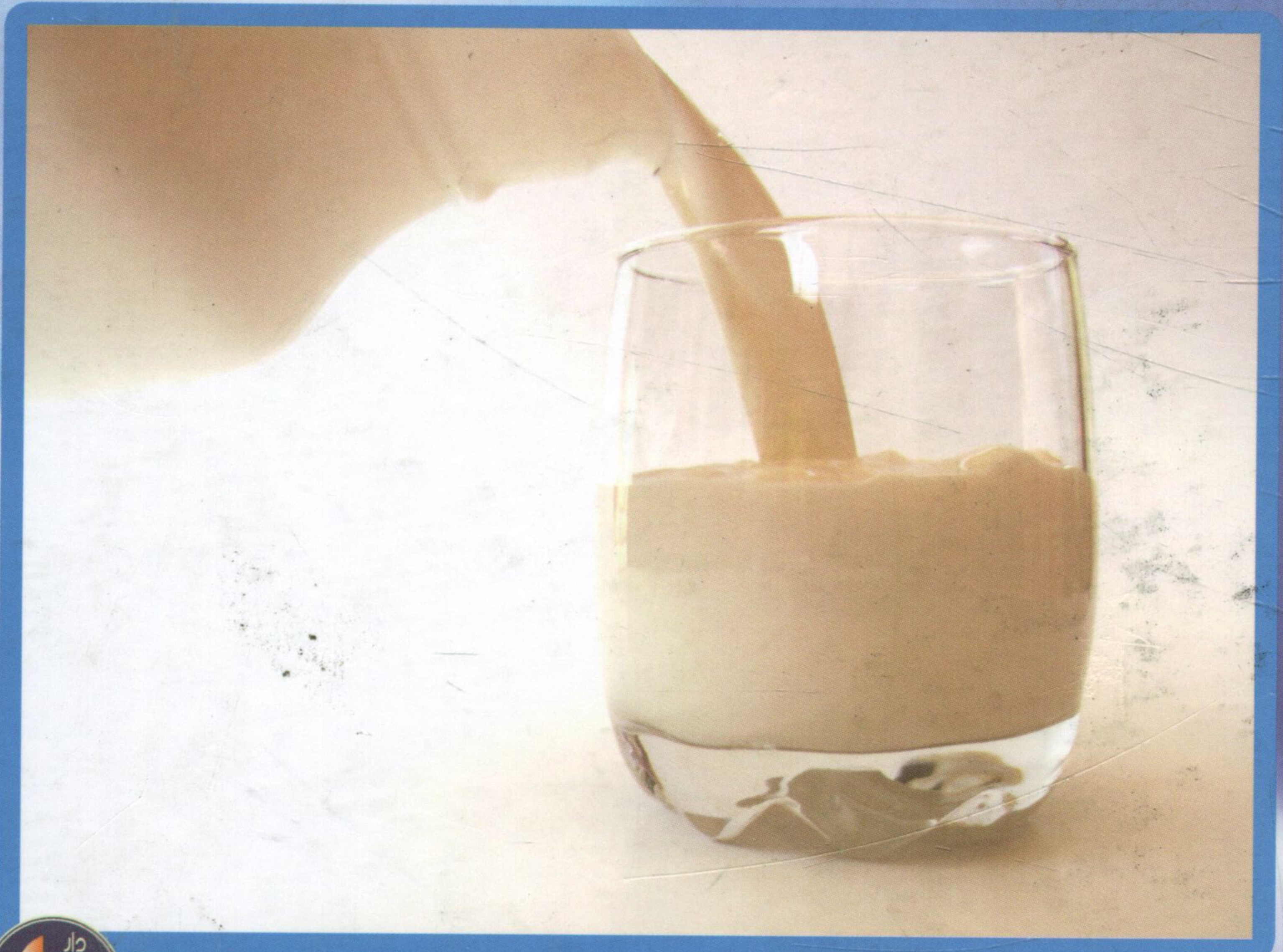


# كيمياء الالبان

الاستاذ الدكتور  
جاسم محمد

الجزء الأول

























قال تعالى: ﴿قُلْ لَوْ كَانَ الْبَحْرُ مِدَادًا لِّكَلِمَاتِ  
رَبِّي لَنَفِدَ الْبَحْرُ قَبْلَ أَنْ تَنفَدَ كَلِمَاتُ رَبِّي وَلَوْ  
جِئْنَا بِمِثْلِهِ مَدَدًا﴾ ﴿١٦﴾







# كيمياء الألبان

الجزء الأول

الأستاذ الدكتور  
جاسم محمد جندل

الطبعة الأولى  
2014م / 1435هـ



دار البَيْت للنشر والتوزيع - عمان



المملكة الأردنية الهاشمية

رقم الإيداع لدى دائرة المكتبة الوطنية (2013/7/2677)

✽ يتحمل المؤلف كامل المسؤولية القانونية عن محتوى مصنفه ولا يعبر هذا المصنف عن رأي دائرة المكتبة الوطنية أو أي جهة حكومية أخرى.



الطبعة الأولى

2014 م / 1435 هـ



دار البدايات ناشرون وموزعون

عمان - وسط البلد - تلفاكس : 962 6 4640679

ص.ب 184248 عمان 11118 الأردن

Info.daralbedayah@yahoo.com

خبراء الكتاب الأكاديمي

(رسمك) ISBN: 978-9957-82-293-4

استناداً إلى قرار مجلس الإفتاء رقم 2001/3 بتحريم نسخ الكتب وبيعها دون إذن المؤلف والناشر.  
وعملاً بالأحكام العامة لحماية حقوق الملكية الفكرية فإنه لا يسمح بإعادة إصدار هذا الكتاب أو تخزينه في نطاق استعادة للعلوم أو استنساخه بأي شكل من الأشكال دون إذن خطي مسبق من الناشر.



## بسم الله الرحمن الرحيم

## مقدمة

إن الحمد لله نحمده ونستعينه ونستعديه ونستغفره ونعوذ بالله من شرور أنفسنا ومن سيئات أعمالنا من يهديه الله فهو المهتدي ومن يضلل فلن تجد له ولياً مرشداً وأشهد أن لا إله إلا الله وحده لا شريك له وأن محمد عبده ورسوله أما بعد، يا مولاي يا حبيبي يا إلهي يا رب العالمين ربي قد وهبني ذرة من العلم من غير حول مني ولا قوة فلك الحمد ولك الشكر، رب اوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى والدي وأن أعمل صالحاً ترضاه وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين، أسالك يا الله لا تحرمني من لذة النظر إلى جمال وجهك الكريم يوم المزيد، اللهم أني أشهد أني أحبك، اللهم أني أتوق لرؤيتك، اللهم أني أحب النظر إليك يا بديع السموات والأرض يا ذا الجلال والإكرام يا حي يا قيوم، يا حبيبي يا الله لا تحرمني ذلك أرجوك يا مولاي إليك يا رسول الله يا حبيبي ويا مهجة فؤادي ويا من أتوق لرؤيتك وتقبيل يدك عند الخوض وأشرب من يديك الكريمتين الشريفتين شربة ماء لا أظمأ بعدها أبداً يا من علمتنا ويا من بشرتنا ويا من هديتنا ويا من كنت رحمة لنا ويا صاحب أحن قلب وأرق فؤاد يا من ضحيت لنعيش ويا من تعذبت لنسعد ويا من صبرت وصابرت وعلمت وفقهت ويا من نسأل الله تعالى أن يحشرنا في لوائك وأن يكون لنا منزل مجوارك إليك يا حبيبي يا رسول الله صلى الله وسلم وبارك الله عليك وعلى آل بيتك الأطهار وأصحابك أجمعين ومن تبعك بإحسان إلى يوم الدين إليك يا أحبتي إلى من أسأل الله سبحانه وتعالى أن يجعلهما في أعلى عليين مع النبيين والصديقين والشهداء والصالحين وحسن أولئك رفيقا رب أغفرهم وارحمهما كما ربياني صغيرا والداي إلى حسنة الدنيا التي غمرتني بالمودة والسكينة والرحمة إلى التي شاركتني حياتي حلوها ومرها سهلا وصعبا إلى التي ووفرت لي من سبل الحياة والرضا والسعادة والتي صبرت وتعبت وسهرت الليالي وتحملت وعانت وساندت ووقفت مني المواقف العظيمة دوماً وابدأ لي التي لولاها لما وجد هذا العمل طريقه للوجود ما لم يكن مطلوباً منك شريكة حياتي في الدنيا والآخرة إن شاء الله زوجتي إلى زينة الحياة الدنيا الذين أدعو الله أن يرضى عنهم فلا يسخط عليهم أبداً إلى أملي الكبير وحيي العظيم وفلذة كبدي ومهجة فؤادي وحاملي رايتي من بعدي ومستقبلنا إن شاء الله تعالى



أولادي واخفادي إلى الذين أمتنى لهم السعادة في الدنيا والآخرة وأن يجمعنا سوياً في رحمته ورضوانه في جنات النعيم ولا يتخلف أحدا عنا برحمته ورضوانه أخواني وأخواتي وعائلاتهم وذوي أرحامنا إليكم جميعاً أيها المسلمون والمسلمات والمؤمنين والمؤمنات الأحياء منهم والأموات ومن هم حق علينا إلى يوم الحساب وإلى الذين أسأت إليهم وأذيتهم وظلمتهم ساعوني فقد ساعدت كل من أساء إلي وظلمني وجعلت ثواب إساءتهم وظلمهم لي زكاة لي ادخرها عند الله عز وجل إلى جميع البشر الذين شاركتم الحياة إليكم جميعاً أهدي ثواب هذا العمل لا أقول لكم إلا جزاكم الله خيراً أسأل الله العليّ القدير لكم جميعاً الرحمة والرضوان والجنة بجانب رسول الله صلى الله عليه وسلم في الفردوس الأعلى وأنه على كل شيء قدير وبالإجابة جدير "وَالَّذِينَ آمَنُوا وَاتَّبَعَتْهُمْ ذُرِّيَّتُهُمْ بِإِيمَانٍ أَلْحَقْنَا بِهِمْ ذُرِّيَّتَهُمْ وَمَا أَلَفْتَنَاهُمْ مِّنْ عَمَلِهِمْ مِّنْ شَيْءٍ كُلُّ امْرِئٍ بِمَا كَسَبَ رَهِيْنٌ" الطور 21، جعلنا الله تعالى منهم أجمعين أسأل الله تعالى أن يكتب ثوابه لكاتبه وناشره وقارئه وكل من ساعدوني سواء بطريق مباشر أو غير مباشر بدون علمهم وأن ينفعهم هذا العمل في دينهم ودنياهم ويلهمهم دعوة صالحة يدعونها لي بظهر الغيب والله الهادي إلى سواء السبيل والله من وراء القصد الله أكبر والله الحمد وله المنة على نعمة تأليف كتاب كيمياء الالبان يتضمن دراسة تأثير العوامل المؤثرة على تركيب الحليب، كربوهيدرات الحليب وخاصة سكر اللاكتوز والتغيرات بفعل المعاملات الحرارية، بروتينات الحليب كالكيزينات وبروتينات الشرش والتغيرات الحاصلة بفعل المعاملات المختلفة، لبيدات الحليب تركيبها وتصنيفها وفصلها والتخليق الحيوي لمكوناتها والطعوم الغريبة الناتجة عنها وتأثير عمليات التصنيع عليها، فيتامينات الحليب، معادن الحليب، انزيمات الحليب وتحمرات الحليب وأقول والحق أقول بأنه ليس لي فضل في هذا العمل المتواضع سوى الفضل والمنة من الله الذي أهمني ومنحني نعمة الاهتمام بالقراءة وأهمني الجمع والتنسيق والإعداد والتأليف وما أبغى من وراء ذلك سوى رضى الله والطمع في جنته وإن أخرج من هذه الدنيا وقد أفدت الناس واستفدت وأن يكون هذا العمل لي صدقة جارية بإذنه تعالى تعينني على أهوال يوم القيامة وشدته وأسأل الله أن يجعل لي أجراً في هذا العمل اقتسمه أنا والذين أخذت عنهم معلومات من مؤلفاتهم وكتبهم ومن شبكة الانترنت وكل من ساعدوني سواء بطريق مباشر أو غير مباشر بدون علمهم انه عليم بذات الصدور وما كنت بشراً ضعيفاً فقيراً إلى رحمة ربي خطاءً تواباً فأنى أسأل إخوتي أن يوجهوني إذا ما رأوا في هذا الكتاب خطأ أو سهواً أو ضعفاً مني في فهم شيء من قوانين الله تعالى أو تقصير أو



خطأ علمياً في نقل أو تحرّ أو تفسير أو اجتهداد خاطئ أو تقصير وهم منى جزيل الشكر والتقدير فامسلم للمسلم كالبنيان المرصوص يشد بعضه بعضا واني أسأل الله تعالى أن يكون عملنا هذا خالصاً لوجهه تعالى ومتقبلاً وان يكون في ميزان حساناتنا "يَوْمَ لَا يَنْفَعُ مَالٌ وَلَا بَنُونَ، إِلَّا مَنْ أَتَى اللَّهَ بِقَلْبٍ سَلِيمٍ" الشعراء\88،89 إني لا أنتظر من إخواني المؤمنين إلا كل مساعدة وعون وتوجيه فذلك لان الله قال فيهم "إِنَّمَا الْمُؤْمِنُونَ إِخْوَةٌ فَأَصْلَحُوا بَيْنَ أَخَوَيْكُمْ وَاتَّقُوا اللَّهَ لَعَلَّكُمْ تُرْحَمُونَ" الحجرات\10، واني أسأل الله العظيم أن يلحقنا بإخواننا المؤمنين الصالحين "رَبَّنَا اغْفِرْ لَنَا وَلِإِخْوَانِنَا الَّذِينَ سَبَقُونَا بِالْإِيمَانِ وَلَا تَجْعَلْ فِي قُلُوبِنَا غِلًّا لِلَّذِينَ آمَنُوا رَبَّنَا إِنَّكَ رَؤُوفٌ رَحِيمٌ" الحشر\10، ولا أدعو إلا كما دعا يوسف عليه السلام وعلى رسولنا الصلاة والسلام "رَبِّ قَدْ آتَيْتَنِي مِنَ الْمُلْكِ وَعَلَّمْتَنِي مِنْ تَأْوِيلِ الْأَحَادِيثِ فَاطِرَ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ أَنْتَ وَلِيِّي فِي الدُّنْيَا وَالْآخِرَةِ تَوَفَّنِي مُسْلِمًا وَأَلْحِقْنِي بِالصَّالِحِينَ" يوسف\101 واني أدرك قاما إن هذه تجربة جديدة علي ولذلك اسأل من إخواني ألا يؤاخذوني إذا ما وجدوا خطأ أو سهو أو تحليلاً خاطئاً فقد اجتهدت ما استطعت ولا أقول إلا كما قال شعيب عليه السلام وعلى رسولنا الصلاة والسلام "إِنْ أَرِيدُ إِلَّا الْإِصْلَاحَ مَا اسْتَطَعْتُ وَمَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللَّهِ عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ" هود\88، وأسأل الله سبحانه وتعالى أن ينزع الكبر والكبرياء والفخر والتفاخر من قلوبنا وان يجعل كل حركاتنا وسكناتنا وانفاسنا وكل ما وهبنا خالصاً لوجهه الكريم وان ينزع الغرور وفتنة العلم من قلوبنا ونفوسنا انه على كل شيء قدير وبالإجابة جدير والله تعالى ولي التوفيق.





# الفصل الأول

ترتيب الحليب  
والعوامل المؤثرة  
عليه





## تركيب الحليب والعوامل المؤثرة عليه

الحليب الخام هو الإفراز اللبني الطازج الذي يحصل عليه من الحلب الكامل لحيوان سليم الخالي من اللبأ والمأخوذ خلال 5 أيام بعد الولادة و 15 يوما قبل الولادة، ويعتبر من المواد الغذائية الأساسية لاحتوائه على العديد من المكونات الغذائية بكميات ونوعيات مختلفة والذي تتأثر مكوناته نتيجة العديد من العوامل الوراثية والبيئية المحيطة بالحيوان ويعد الحليب وسطاً غذائياً جيداً لنمو الكثير من الأحياء المجهرية الذي تدخل آلية من خلال مراحل الإنتاج والتصنيع والتعبئة والخزن والتسويق وتعد بكتريا حامض اللاكتيك من أكثر الأحياء المجهرية التي لها القابلية للنمو جيداً في الحليب ومشتقاته لذلك تتطور حموضة الحليب بعد عملية الحلب.

### (أ) مكونات الحليب الرئيسية

1. الماء: هي مكونات الوسط الذي فيه مكونات الحليب الأخرى إما مذابة أو معلقة ومعظمها حرة وفقط كميات قليلة بشكل مرتبط، فامرتبطة بواسطة بروتينات الحليب والفوسفوليبيدات ونسبة الدهن إلى الماء في الحليب تختلف مع اختلاف الأجناس ومرحلة الحلب.
2. لبيدات أو دهن الحليب: معظم الدهن في الحليب موجود في هيئة حبيبات صغيرة الذي معدل قطرها من 2-5 ميكرون في الحجم ومداها من 0.1 - 22 ميكرون وهو مستحلب من نوع زيت في ماء وسطح الحبيبات الدهنية مغطى بواسطة طبقة متمصة من مواد تعرف غلاف حبيبة الدهن ويحتوي الغلاف على الفوسفوليبيدات والبروتينات بشكل معقد وثبات مستحلب الدهن كما أن الغلاف يمنع حبيبات الدهن من الانفصال عن بعضها البعض الآخر ويمكن هدم المستحلب بواسطة التحريك بدرجة حرارة منخفضة والتسخين والانجماد وعندما يترك الحليب بدون اضطراب حيث يحصل ارتفاع الحبيبات الدهنية إلى السطح لتكوين طبقة قشقة وسمك طبقة القشقة تكون مرتفعة محتوى الدهن وحجم الحبيبات الدهنية كبير نسبياً مثل حليب الجاموس عندما يقارن مع حليب الأبقار، كيميائياً فإن دهن الحليب مركب من عدد من استرات الكلسيريد للأحماض الدهنية وعند التحلل المائي، فإن دهن

الحليب هو خليط من الأحماض الدهنية والكليسيرول ودهن الحليب هو خليط من الدهون الحقيقية والذي لا تملك نقطة انصهار حادة والأحماض الدهنية مشبعة أو غير مشبعة والأحماض الدهنية المشبعة ثابتة نسبياً ومن ناحية أخرى فإن الأحماض الدهنية غير المشبعة تلعب دوراً مهماً في الصفات الفيزيوكيميائية من دهن الحليب.

3. بروتينات الحليب: من المكونات المعقدة في الحليب هي مهمة لخلايا الجسم وتتركب من عدد كبير من الأحماض الأمينية وبعضها تكون أساسية والأخرى غير أساسية، الأحماض الأمينية الأساسية ضرورية في الغذاء لتكوين بروتينات الجسم وعند التحلل المائي، فإن البروتينات هي خليط من الأحماض الأمينية والبروتينات مكونة من الكييزينات وبيتا لاكتوكلوبوليولينات والفا لاكتالبليومين ويوجد الكييزين فقط في الحليب وموجود بشكل معقد فوسفوكييزينات الكالسيوم وموجود بحاله غروية ويكون أكثر من 80% من البروتينات الكلية في الحليب ويمكن أن تترسب بواسطة الحامض، المنفحة، الكحول، الحرارة والتركيز ويتركب الكييزين من ألفا، بيتا، كاما كييزين والطبيعة غير المتجانسة من ألفا كييزين يمكن الحصول عليها من الهجرة في المجال الكهربائي، ألفا كييزين من مكونات حبيبة الكييزين المسؤولة عن ثبات الحبيبات في الحليب، فإن ألفا كييزين مركب من ألفا - أس - كييزين المترسب بواسطة أيون الكالسيوم تحت بعض الظروف ويسمى الكييزين الحساس للكالسيوم calcium casein-sensitive وكابا كييزين ويسمى الكييزين غير الحساس للكالسيوم calcium insensitive-casein الذي لا يترسب بواسطة أيون الكالسيوم وكابا - كييزين غني بالكربوهيدرات مقارنة مع الكييزينات الأخرى وهو الجانب المهم لفعل الرنين إما بيتا لاكتوكلوبوليولين والفا لاكتالبليومين تعرف بروتينات الشرش whey protein أو بروتينات المصل وهي توجد في حاله غروية والذي تتخثر بواسطة الحرارة.

4. سكر الحليب: وهو ما يطلق عليه سكر اللاكتوز وهو يوجد فقط في الحليب وبشكل محلول حقيقي في الحليب وعند التبلور من الماء فهو يكون بلورات صلبة وهو سدس حلاوة السكر وهو المسؤول عن عيب القوام الرملي sandiness في الايس كريم أو الحليب المكثف المحلى أما كيميائياً فإن اللاكتوز يحدث بشكل إما ألفا لاكتوز أو بيتا لاكتوز وكلاهما تحدث إما بشكل anhydrate أو hydrate وهو يتخمر



بواسطة البكتريا لينتج حامض اللاكتيك والأحماض العضوية الأخرى وهي مهمة في إنتاج منتجات الحليب المتخمرة وفي تلف الحليب ومنتجاته بواسطة الحموضة.

5. الرماد: الرماد أو ما يطلق عليه المواد المعدنية وهي المواد المعدنية أو أملاح الحليب الموجودة بكميات قليلة في الحليب والذي لها تأثير على الصفات الفيزيوكيميائية والقيمة الغذائية للحليب فأن مكونات الحليب الرئيسية هي تلك المواد المعدنية الموجودة بكميات قليلة منها البوتاسيوم، الصوديوم، المغنيسيوم، الكالسيوم، الفوسفات، السترات، الكلوريد، الكبريتات والبيكربونات والعناصر النادرة الذي تتضمن كل العناصر الأخرى والأملاح المعدنية للحليب ويمكن تقديرها بما يسمى الحرق الحامض أو القلوي وهي جزء منها بشكل محلول حقيقي بينما الجزء الآخر بشكل محلول غروي.

#### (ب) المكونات الثانوية للحليب

1. الفوسفوليبيدات: هناك ثلاثة أنواع من الفوسفوليبيدات في الحليب هي الليسيثين، السيفالين والسفنجوميلين فأن الليسيثين يتكون من المكونات المهمة لغلاف حبيبة الدهن والذي تعطي دسامة الطعم في الحليب ومنتجات الألبان الأخرى وهي حساسة جدا لتغيرات التأكسدية مما تسبب الطعم المعدني والامتأكسد وهي عوامل مستحلبة ممتازة وهي تثبت مستحلب دهن الحليب.
2. الكولسترول: يوجد بشكل محلول حقيقي في الدهن وجزء من معقد غلاف حبيبة الدهن وفي تكوين معقد مع البروتين في الجزء غير الدهني للحليب.
3. الصبغات pigments: وهي إما ذائبة بالدهن مثل الكاروتين والزانتوفيل أو ذائبة في الماء مثل الرايبوفلافين فالكاروتين هو مادة ملونة من الأوراق الخضراء المتمثل بالكلوروفيل والكاروتين هو مادة نقية ذات لون أسمر محمر والذي يكون ذائب في الدهن ومسؤول عن اللون الأصفر في الحليب والقشطة والزبد والسمنة ومنتجات الحليب الغنية بالدهن بالإضافة إلى ذلك تعزى إلى اللون في حليب الأبقار، يعمل الكاروتين كمضاد للأكسدة ومولد لفيتامين، فأن جزيئة واحدة من بيتا كاروتين تنتج جريثتين من الفيتامين بينما ألفا كاروتين ينتج جزيئة واحدة من الفيتامين وتختلف

الحيوانات اللبنونه في سعتها لنقل الكاروتين من العلف إلى دهن الحليب وبعض السلالات مثل الجرنسي والجربي الذي تنقل أكثر كاروتين من علفها إلى دهن الحليب من الجاموس لأنها لا تملك تلك القابلية مما يجعل حليب الجاموس ابيض ومحتوى الكاروتينويدات في حليب الجاموس يتراوح من 0,35-0,48 ميكروغرام/غم بينما ذلك في حليب الأبقار مرتفع إلى 30 ميكروغرام/غم فالرايبوفلافين ذات لون أصفر مخضر الذي يعطي صفة اللون للشرش والذي يطلق عليه سابقا lactochrome, lactoflavin الذي يستعمل بدلاً من الرايبوفلافين.

4. الإنزيمات: وهي عوامل مساعدة حيوية الذي تسرع أو تعيق التغيرات الكيميائية بدون ترسيبها في التفاعل والإنزيمات هي ذات طبيعة بروتينية وهي متخصصة في عملها وغير نشطة بواسطة الحرارة وبعض الإنزيمات تملك درجة تثبيط ومن إنزيمات الحليب المهمة هي الاميليز أو ما يطلق عليها ديازتيز diastase الذي تحلل النشأ واللايبيز الذي يشقق الدهن ويؤدي إلى إنتاج الطعم الزنخ والفوسفاتيز الذي لها القدرة أن تشقق بعض استرات حامض الفوسفوريك ويستفاد من الفوسفاتيز القلوي في قياس كفاءة عملية البسترة والبروتيز وهو الإنزيم الذي يحلل البروتين، اللاكتوبيروكسيديز والكاتاليز الذي تحلل بيروكسيد الهيدروجين.

5. الفيتامينات: توجد في الغذاء بكميات قليلة جدا وهي مهمة للصحة والنمو للكائنات الحية وهناك حوالي 25 فيتامين وهي توجد في الحليب وهي إما ذائبة في الدهن مثل A, D, E, K أو ذائبة في الماء مثل حامض الاسكوربيك، الثيامين، الرايبوفلافين، البيريدوكسين، النياسين، حامض الفوليك، حامض البانتوثينيك، البايوتين، السيانونوكوبالامين.

### العوامل المؤثرة على الإنتاج والتركيب الكيميائي للحليب

إن من أبرز مشاكل إنتاج الحليب وتركيبه الكيميائي هو عدم توفر المراعي والأعلاف الخضراء والمركزة بالكمية والنوعية المناسبة لزيادة إنتاج الحليب مما أدى ذلك إلى حدوث عجز كبير في إنتاج الحليب وتتحكم الظروف البيئية في حوالي 70% من إنتاج الحليب و30% تعتمد على العوامل الوراثية ولغرض زيادة إنتاج الحليب لابد من إيجاد مصادر



علفية جديدة لسد الاحتياجات اليومية من العلف فإن قلة العلف المتاح يعتبر من أهم أسباب انخفاض إنتاجية الأبقار من الحليب وقلة الموارد العلفية الذي سببها عدم انتظام سقوط الأمطار وعدم الاستفادة من المخلفات الزراعية والصناعية الذي تعتبر مصدراً هاماً لإنتاج العلف ومن العوامل المؤثرة على إنتاج الحليب وتركيبه الكيميائي هي:

1. تأثير التغذية: العلف الأخضر يزيد من إنتاج الحليب وتغذية الأبقار على علف مركز ونخالة الحنطة والقش والبرسيم لا تسبب فروقات معنوية في معدل إنتاج الحليب وزيادة العلف المركز يزيد من تكاليف إنتاج الحليب الذي من الضروري معرفة مدى كمية العلف المركز في العليقة التي يمكن استبدالها بالعلف الأخضر حيث تقل كمية الخشائش الجافة والمركزة المستهلكة عند تقييم العلف الأخضر بمقدار 21% و 11% ويكون معدل إنتاج الحليب الأسبوعي واليومي هو 21 كغم/بقرة و 3 كغم/بقرة عندما تتناول علف مركز مع علف أخضر حيث تكون نسبة الدهن والمواد الصلبة اللادھنية هي 4,66% و 8,92% في الحالة الأولى أو 4,44% و 8,71% في الحالة الثانية ويلاحظ من ذلك إن تناول الخشائش الجافة والأعلاف الخضراء بمقدار 7 كغم/بقرة يسبب انخفاض في العلف المركز نحو 11,3% والخشائش الجافة نحو 21,3% بدون أي تأثير على إنتاج الحليب وتركيبه الكيميائي فإن تناول العلف الخشن مثل الدريس والتبن في تغذية الأبقار ليلاً أثناء فصل الصيف يعيد الأبقار إلى نشاطها الطبيعي كما إعطاء الحيوان العلف الحيواني لأكثر من وجبتين أثناء النهار يؤدي إلى إنتاجها الطبيعي وتعتبر الذرة من أفضل الأعلاف لتغذية الأبقار الحلوبة في فصل الصيف والشتاء بسبب احتوائها على كمية مرتفعة من النشأ ويمكن إعطاء العشب الأخضر الذي يدخل ضمن علائق الأبقار بشكل سايلاج للمحافظة على إنتاج الحليب وانخفاض تكاليف العلف المركز، إنتاج الحليب له علاقة مع مستوى العلف قبل وبعد الولادة، إن تحديد العلف قبل الولادة يعمل كمحفز لتحسين تناول العلف بعد الولادة لذلك فإن التركيب الكيميائي للحليب وخاصة الدهن والبروتين لها علاقة مع مستوى التغذية خلال الفترة قبل الولادة وهناك تأثير غير معنوي لمستوى التغذية قبل الولادة على محتوى سكر اللاكتوز لأن إفرازه لا يعتمد على أي تأثير غذائي بل يعتمد على كمية الحليب في الضرع، الأبقار منخفضة الإنتاج تملك محتوى مرتفع من اللاكتوز مقارنة مع عالية الإنتاج، محتوى الدهن

في الحليب يتأثر عكسيا بواسطة المستويات المرتفعة من العلف المركز خلال موسم الحلب بينما البروتين يمكن زيادته مع زيادة كمية العلف المركز الذي يتناوله الحيوان، إنتاج حليب أبقار الهولستاين والفريزيان في منشئها الأصلي يتراوح ما بين 59,8-7813 كغم ولموسم حلب 3,5 يوم ونسبة دهن تتراوح ما بين 3,53-4,7% وبروتين من 3,09-3,47% ولاكتوز من 4,5-4,7% ورماد من 0,65-0,7%.

2. تأثير السلالة: هناك تباين أو فروقات في إنتاج الحليب وتركيبه الكيميائي بين السلالات المختلفة من الأبقار تتراوح نسبة الدهن في حليب الأبقار ما بين 3,4-5,37%، في أبقار إيرشير 4%، البرون سوس 4,4%، الجرنسي 4,95%، الفريزيان 3,4%، الجرسى 5,37%، الهولستاين 3,51% والمحلية في الوطن العربي 3,3-5,28% بينما محتوى البروتين من 3,32% إلى 3,92%، في أبقار إيرشير 3,53%، برون سوس 3,61%، الجرنسي 3,91%، الفريزيان 3,32% والجرنسي 3,92%، لا توجد فروقات تذكر في نسبة الدهن في حليب الأبقار الأجنبية في البلاد العربية ونظيراتها في البلدان الأوروبية كما تتصف الأبقار المحلية بنسبة دهن عالية في الحليب مقارنة مع الأجنبية لأن نسبة الدهن هي صفة وراثية وهناك تباين في إنتاج الحليب بين سلالات الأبقار المحلية وأقل السلالات إنتاجاً للحليب هي السلالات التونسية 185 كغم/موسم حلب وأعلاها إنتاج هي السلالات الشامية السورية 1542 كغم/موسم حلب ثم تليها أبقار الكنانه السودانية 1325 كغم/موسم حلب بينما الأبقار العراقية تقع ما بين تلك السلالات 1200 كغم/موسم حلب بينما يبلغ متوسط إنتاج الفريزيان 6000 كغم/موسم حلب والفريزيان المحلية 3000 كغم/موسم حلب، العوامل الفسيولوجية مهمة في تقدير التركيب الكيميائي في حليب السلالات المختلفة لما لها من تأثير على مرحلة الحلب والإصابة بالأمراض وفترة الجفاف وطول موسم الحلب، الأبقار الهجينة تقع بين معدل إنتاج السلالات المحلية والسلالات الأجنبية مما يدل ذلك على إمكانية تحسين إنتاجية السلالات المحلية عن طريق التهجين لأن المعايير الوراثية لإنتاج الحليب تكاد تكون متماثلة لنظيراتها في البلاد الأوروبية، الإنتاج المنخفض للسلالات المحلية لعدم استعمال وتطبيق الأساليب العلمية والوسائل التكنولوجية في مجال تربية ورعاية الأبقار المحلية ويعتبر إنتاج الحليب من الصفات

الاقتصادية والتي تستجيب للتحسين الوراثي عن طريق الانتخاب للحصول على سلالات عالية الإنتاج.

3. موسم الحلب: يختلف طول موسم الحلب باختلاف سلالات الأبقار وهو يتراوح ما بين 144 يوما في سلالات الأبقار المحلية في عمان إلى 363 يوما للهولستين في العراق ويتراوح طول موسم الحلب لسلالات الأبقار في العراق ما بين 200 يوما للأبقار الجنوبية و210 يوما للأبقار الرستكي و216 يوما لأبقار الشراي و335 يوما لأبقار الفريزيان و363 يوما لأبقار الهولستين حيث يكون إنتاج الحليب الكلي هو 1350، 1200، 1030، 2700 و2800 كغم على التوالي في حين كانت نسبة الدهن ما بين 3,5 – 4,62% ومعدل إنتاج الحليب في 3,5 يوما هو 1144، 1960 و3615 كغم في السلالات المحلية والهجين والأجنبية في الوطن العربي ومعدل طول موسم الحلب هو 207، 275 و315 يوما في سلالات الأبقار المحلية والهجين والأجنبية.

4. طول موسم الحلب: عند حلب الأبقار مرتين يوميا عندما تكون الفترات بين الحلبات متساوية (12 ساعة) فإن كمية الدهن والتركيب الكيميائي للحليب ثابتة وكفاءة نزع الحليب من الضرع تختلف قليلا بين الحلبات مما يؤدي ذلك إلى تباينات ثانوية في إنتاج الحليب وتركيز الدهن وعندما تكون الفترات غير متساوية بين الحلبات (8-16 ساعة أو 9-15 ساعة) فإن الحليب المتبقي في الضرع له تأثير على تركيز الدهن في الحليب الذي يحصل عليه بعد الفترة القصيرة وعندما تكون الفترات متساوية أو غير متساوية لموسم حلب كامل فإن الحجم الكلي للحليب المنتج منخفض قليلا مع الفترات غير المتساوية، الحلب بفترات متساوية (12,12 ساعة) لمدة 266 يوما يعطي 3,5% أكثر حليب من الفترات غير المتساوية (9، 15 ساعة)، فالأبقار في الفترات غير متساوية تنتج 5% أكثر دهن و2% أكثر مواد صلبة لا دهنية من الأبقار ذات الفترات المتساوية مع زيادة في إنتاج الحليب مرتبطة مع زيادة قليلة جدا في محتوى المواد الصلبة اللادهنية، لا توجد فروقات في إنتاج الحليب المنتج في النصف الأول من موسم الحلب للفترات الذي أطول من 15 ساعة فإن أي انخفاض في سرعة إفراز الحليب مرتبطة مع تغيرات في التركيب الكيميائي للحليب في تركيز دهن وبروتينات الشرس والصوديوم والكلوريد وانخفاض في المواد الصلبة اللادهنية واللاكتوز والبوتاسيوم، فقد حلبة



- واحدة في الفترات المتساوية يقل الإنتاج الكلي للحليب بمعدل 7,5% مع انخفاض قليل في إنتاج الدهن والمواد الصلبة اللاذهنية وقد يصل الانخفاض إلى 17%.
5. وقت الحلب: معدل نسبة الدهن في حليب الظهر أعلى من المساء ويليه الصباح في السلالات المختلفة من الأبقار ويحتوي حليب الصباح محتوى دهن منخفض مقارنة مع حليب الظهر والمساء ويكون محتوى المواد الصلبة اللاذهنية منخفض في حليب الصباح مقارنة مع حليب الظهر والمساء بسبب الفروقات في فترة الحلب.
6. مرحلة الحلب: تمت دراسة التركيب الكيميائي للحليب في ثلاث سلالات من الأبقار طبقاً للاختلاف في مراحل الحلب المختلفة فالمرحلة الأولى (30-45 يوم من الموسم) والمرحلة المتوسطة (130-150 يوم من موسم الحلب) والمرحلة الأخيرة أكثر من 270 يوم من موسم الحلب، معدل نسبة الدهن والمواد الصلبة اللاذهنية يقل من الشهر الأول إلى الشهر الثاني ومن ثم يزداد من الشهر الثالث حتى نهاية موسم الحلب، الانخفاض في الشهر الثاني بسبب التغيرات في إنتاج الحليب خلال تلك الفترة وتحصل زيادة في إنتاج الحليب لغاية 40-60 يوماً ثم يقل الإنتاج بسرعة ثابتة حتى الشهر الخامس (120 يوماً) من الحمل.
7. عدد مواسم الحلب parity: يكون الإنتاج مرتفع في الموسم الثالث من الحلب (2886 كغم) ثم يليه الموسم الثاني (2756 كغم) والموسم الأول (2532 كغم) الذي لها تأثير معنوي على إنتاج الحليب وطول موسم الحلب ولا تؤثر معنوياً على النسبة المئوية للدهن وفترة الجفاف وطول موسم الحلب والولادة تقل مع عدد مواسم الحلب ولا يؤثر على نسبة الدهن.
8. تأثير الحلب: كمية الحليب المتبقية في الضرع بعد عملية الحلب تحتوي تركيز مرتفع نسبياً من الدهن لأن الدهن يصعد للأعلى في الضرع بسبب انخفاض كثافته مقارنة مع المصل.
9. الولادة calving: لفترة الولادة تأثير معنوي على إنتاج الحليب ونسبة الدهن وفترة الجفاف ماعداً طول موسم الإنتاج، حيث يكون إنتاج الحليب ونسبة الدهن خلال الموسم الثالث مرتفعة (3151 كغم و 4,8%) مقارنة مع المواسم الأخرى وللفصل الولادة تأثير معنوي على الإنتاج ونسبة الدهن حيث يرتفع الإنتاج ونسبة الدهن خلال شهر آذار - حزيران، ولادة الشتاء تعطي محتوى مرتفع من دهن الحليب بينما الصيف

منخفض، ولادة موسم الأمطار يسبب انخفاض محتوى الدهن بسبب الظروف المناخية والتغذية والإدارة أي أن لفصل السنة تأثير معنوي على إنتاج الحليب والدهن.

10. العمر: للعمر تأثير على النسبة المئوية للدهن وطول موسم الحلب وإنتاج الحليب وفترة الجفاف ومدة الولادة.

11. فترة الجفاف: فترة الجفاف القصيرة مرتبطة مع انخفاض إنتاج الحليب في الموسم الذي يليه والطول المثالي لفترة الجفاف حوالي 60 يوما للفترة بين الولادتين الذي هي 365 يوما وفترة الجفاف القصيرة قبل موسم الحلب الثاني يخفض الإنتاج إلى أقصى مدى، الحلب خلال الحمل يخفض الإنتاج إلى 30% ويبلغ طول فترة الجفاف في الأبقار المحلية من 146-196 يوما.

12. الحمل: من العوامل المهمة لزيادة إنتاج الحليب المنتج في موسم الحلب الجيد هو إعطاء البقرة الحامل فترة راحة قبل موعد الولادة كما يجب تغذيتها جيدا وخفض كمية العلف المركز لها مما يسهم ذلك في زيادة كمية الحليب المنتج في الموسم الجديد ويجب تركيز العناية خلال 15 يوم قبل الولادة حيث تعطى علف خشن عالي النوعية والجودة مع العلف المركز.

13. وزن الحيوان: لوزن الحيوان تأثير معنوي على إنتاج الحليب حيث يزداد إنتاج الحليب مع زيادة وزن جسم الحيوان كما تحصل زيادة في الدهن مع زيادة وزن الجسم ويكون إنتاج الدهن (91,6 كغم في الأبقار الذي وزنها اقل من 400 كغم وهناك زيادة في نسبة المواد الصلبة الكلية مع زيادة الوزن وفضل زيادة وزنية كانت 500 - 600 غم/يوم الذي بلغ عندها أطول موسم إنتاج حليب هو 3954 كغم خلال 305 يوم في أبقار الفريزيان.

14. الحلاب: إن تغير الحلاب ناتج عن تغير أمهله وشكل اصابعه ورائحتها مما يؤدي ذلك إلى قلة إدرار الحليب كما أن سوء معاملة الحلاب واستعماله القسوة والضرب وربط الحيوان في مكان غير مناسب كالشمس الشديدة أو الجو الشديد البرودة ووجود الأمطار وتجويع الحيوان وعدم إعطاء علف وماء في الوقت المناسب وعدم الحلب في المواعيد المحددة لها بسبب حبس الحليب في الضرع مما يعيق إنتاج الحليب.

15. الصفات الوراثية: الأبقار المحلية ذات صفات وراثية بسبب الظروف الصعبة التي أدت إلى انخفاض الإنتاج من الحليب لأنها لم تحضى بأي انتخاب لغرض إنتاج الحليب وقد بلغ

- إنتاج الحليب 3195 كغم/موسم في السلالات الهجينة الذي تحمل تراكيب وراثية بنسبة 50% (الجيل الأول) و 3741 كغم/موسم في السلالات الهجينة الذي تحمل تراكيب وراثية 75% (الجيل الثاني) وهو يقارب لإنتاج الفريزيان النقي.
16. الأب والام sires: للأبوين تأثير معنوي على الإنتاج فالانتخاب الصحيح للذكور ناتج عن تحسين صفات دهن الحليب لأن هناك فروقات كبيرة في محتوى الدهن للسلالات المختلفة بسبب العوامل الوراثية.
17. درجة الحرارة: ارتفاع درجة الحرارة والبيئة تحفز استهلاك العلف وإنتاج الحليب ويرتفع محتوى الدهن مع انخفاض درجة الحرارة إلى 24م وكذلك الحال بالنسبة للمواد الصلبة الكلية والمواد الصلبة اللادهنية، ارتفاع الحرارة يزيد محتوى الكلور في الحليب ويخفض سكر اللاكتوز ويخفض محتوى الدهن عند درجة حرارة 32 م وكذلك الحال بالنسبة للمواد الصلبة اللادهنية.
18. الفترة بين الولادتين: تحسين التناسل يخفض الفترة الزمنية بين الولادتين مما يحسن من نسبة الأرباح من خلال التوصل إلى أقصى إنتاجية للحليب وزيادة عدد الولادات فالفترة ما بين الولادتين هي 385 يوما مما يؤدي ذلك إلى أقصى إنتاجية للحليب فالعجلة الذي تنتج عجلا في عمر 24 شهرا بمقدورها إنتاج كمية حليب أكبر من تلك التي تنتج عجلا في عمر 30 شهرا.
19. الهرمونات: حقن الأبقار بهرمون الحليب سوماتوتروبين يؤدي إلى زيادة إنتاج الحليب بنسبة تتراوح ما بين 10-40%.

### القيمة الغذائية للحليب

الحليب غذاء مثالي ذات قيمة غذائية عالية ويجهز البروتينات لبناء الجسم والمعادن لتكوين العظام والفيتامينات الذي تعطي الصحة واللاكتوز الذي تجهز الطاقة كما يجهز الدهن للطاقة كما يجهز الحليب لبعض الأحماض الدهنية الأساسية ويحتوي الحليب المكونات الغذائية أعلاه في سهولة الهضم وكل تلك الصفات تجعل الحليب غذاء مهم للأمهات الحوامل ومنه الأطفال والمسنين والشباب والمرضى.



1. البروتينات: بروتينات الحليب هي بروتينات كاملة ذات نوعية عالية وهي تحتوي كل الأحماض الأمينية الأساسية الذي توجد بكميات كبيرة.
2. المعادن: كل العناصر المعدنية الموجودة في الحليب أساسية في التغذية فالحليب مصدر ممتاز للكالسيوم والفسفور مع فيتامين D والثيامين والريبوفلافين فالحليب مصدر غير جيد لحمض الاسكوربيك.
3. الدهون: دهن الحليب يلعب دوراً مهماً في القيمة الغذائية والطعم والصفات الفيزيوكيميائية للحليب ومنتجاته كما يكون مصدر غني بالطاقة ويحتوي الدهن كمية كافية من الأحماض الدهنية الأساسية مثل اللينوليك واللينولينيك والاركيidonيك ويلعب دوراً مهماً في الطعم ويعطي دهن الحليب القوام الطري ونسجة ناعمة ومذاق دسم لمنتجات الألبان ولبيدات تزيد من قبوليته للمستهلك.
4. اللاكتوز: الوظيفة الأساسية للاكتوز هو تجهيز الطاقة فأن اللاكتوز يساعد في ثبات التفاعلات الحامضية المعتدلة الذي توقف البكتريا المحللة للبروتين.
5. قيمة الطاقة: مكونات الحليب الذي تجهز الطاقة هي دهن الحليب 3,9 سعرة/غم، البروتين 4,1 سعرة/غم وسكر اللاكتوز 4,1 سعرة/غم.



# الفصل الثاني

وهون

الحليب





## دهون الحليب

**الدهون أو الليبيدات lipids:** هي تلك المركبات أو المكونات الحيوية غير المتجانسة الذيمتاز بعدم قابلية ذوبانها في الماء إلا إنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم، الايثر، البنزين، الهكسين، الميثانول، الأسيتون ورابع كلوريد الكربون الذي تعرف بمذيبات الدهون وهذا التعريف يعطي مدى واسع من المركبات الذي تتضمن هيدروكربونات طويلة السلسلة، كحولات، الديهايدات، أحماض دهنية ومشتقاتها مثل الكلسيريدات، الاسترات الشمعية، الفوسفوليبيدات، الليبيدات السكرية كما تتضمن مواد تنسب إلى صنف آخر من المركبات هي الفيتامينات الذائبة في الدهن مثل K, E, D, A بالإضافة إلى الكاروتينويدات والستيرويدات فهي توجد إما في حالة حرة أو مؤسرة بحالة ارتباطات تساهمية، لا تذوب في الماء إلا إنها تملك مجاميع قطبية مع أن بعض الأحماض الليبيدات مثل الفوسفوليبيدات، السفنجوليبيدات، الكوليسترول لحد ما تملك تلك المجاميع القطبية، لذلك فإنها تكون محبة للدهن أو الماء وتلك المركبات توصف بأنها ذات سلوك امفوتيري، أكثر تلك المركبات شيوعا هي الكلسيريدات الثلاثية تليها الفوسفوليبيدات طبقا للصفات الفيزيائية لتلك المركبات غير المتجانسة كيميائيا ويمكن التمييز بين الأصناف المختلفة من الليبيدات وتوجد الليبيدات في الحليب إلا إنها يختلف تركيزها بين الاجناس المختلفة من 2% إلى أكثر من 50% (جدول-1) الوظيفة الأساسية لليبيدات هي كمصدر للطاقة للرضيع وتجهيز المكونات التركيبية الأساسية للأغذية الخلوية للرضيع في كل الاجناس اللبنونه ويعتمد محتوى الدهن في حليب الابقار يعتمد على على على السلالة ومعدل محتوى الدهن في حليب الابقار 3, 7% وتصل نسبة الدهن في حليب الارنب من 10-20% وتصل الى 30-52% في اللبنونات البحرية مثل الحيتان.

جدول (1) محتوى الدهن في حليب الاجناس المختلفة (غم \ لتر)

الجنس	دهن	الجنس	دهن	الجنس	دهن
أبقار	33.0-47.0	حصان	19.0	جمل	30.0
جاموس	47.0	قرد	10.0-51.0	قطه	3.8
أغنام	40.0-99.0	خنزير	68.0	كنغر	90.0-119.0
ماعز	41.0-45.0	لاما	32.0	دب	108.0-331.0
ثور مسك	109.0	حوت	194.0	كلب	105.0

الجنس	دهن	الجنس	دهن	الجنس	دهن
الموظ	39.0-105.0	أرنب	138	قرد لومر	8.0-33.0
بقر الوحش	93.0	خنزير غينيا	39	غزال	108.0-331.0
المهر	11.7-16.0	مينك	134.0	حمار	13.0-13.0
دب قطبي	314.0-334.0	فأر	103.0	دولفين	62.0-330.0
فيل	190.0-85.0	إنسان	38.0		

**أهمية اللبيدات:** تلعب اللبيدات دوراً مهماً في الوظائف الاعتيادية للخلايا، كما تلعب دوراً وسطياً في تركيب غلاف حبيبة دهن الحليب وتلعب دوراً مهماً في الحليب ومنتجاته من الناحية الغذائية، الاقتصادية، النكهة والصفات الفيزيائية، لأنها تدخل مسالك تأكسدية لكي تتحول إلى ماء وثاني أكسيد الكربون كما تكون مصدر جيد للطاقة لأن القيمة الحرارية للدهن هي 9 كيلو سعرة غم من الدهن كما تحمل الفيتامينات الذائبة في الدهن والأحماض الدهنية الأساسية (اللينولييك، اللينولينيك والاركيديونيك) وكمية الطاقة المجهزة بواسطة الدهن الموجود في الحليب هي 10-20% من الطاقة الكلية اللازمة للجسم وهي 2200-2500 كيلو سعرة، ومعدل محتوى الطاقة للحليب هي 640 كيلو سعرة كغم، أن دهن الحليب الكامل الحاوي 3,5% دهن يجهز 45% من الطاقة بينما الحليب الفرز جزئياً الحاوي 1,5% دهن يجهز اقل من 30% من الطاقة الكلية إلا أن الحليب الفرز يجهز فقط 3% من الطاقة إلا أن كمية الدهن المستهلك يوميا بشكل حليب ومشتقاته هي 30-40 غم وهي مثل حوالي 25% من الدهن الكلي المستهلك أما أهمية اللبيدات من الناحية الاقتصادية فهو يحدد سعر الحليب ومشتقاته بسبب ارتفاع سعر الدهن الحيواني مقارنة مع الدهون الأخرى وعلى هذا الأساس فإن تكاليف الحليب ومشتقاته ذو سعر مرتفع كما أن دهن الحليب له علاقة مميزة للنكهة هو حامض البيوتريك لذلك فإن اللبيدات ما هي إلا مولدات رئيسية كمركبات للطعم والنكهة في الحليب ومشتقاته بسبب تحطيم اللبيدات نتيجة تأثير الضوء، الهواء والبكتريا ثم عمليات التصنيع المختلفة إلى مركبات ذات طعم ونكهة مميزة بسبب تكوين مركبات طيارة، أحماض دهنية حرة قصيرة السلسلة، كحولات، استرات، الديهايدات، لاكتونات مثيل استر ومركبات أخرى كما تعطي القوام الرخو، الهش والنسجة الناعمة والطعم الدسم كما تزيد من قابلية الاستساغة للحليب ومشتقاته وتعتبر اللبيدات من الأغذية المهمة للأطفال في كافة الأعمار لأنها تساعد على تطور ونمو الأطفال لأنها أسهل هضما من الدهون الأخرى وتعد الأحماض الدهنية من المولدات الأساسية لمركبات الطعم مثل مثيل كيتونات ولاكتوزونات كما تعتبر اللبيدات من المولدات للمركبات



الذي تسبب العيوب للطعوم الغريبة الناتجة عن التزنخ التحللي والتأكسدي ومذيبات للمركبات في البيئة الذي تسبب الطعوم الغريبة.

### العوامل المؤثرة على محتوى الدهن في الحليب

يحتوي حليب الأبقار 3,5% دهن ويختلف محتوى الدهن اعتماداً على العديد من العوامل وهي عوامل وراثية وفسيولوجية وبيئية وعوامل متفرقة أخرى مثل السلالة، فردية الحيوان، مرحلة الحلب، فصل السنة، الحالة الغذائية، نوع العلف، صحة الحيوان، عمر الحيوان، الفترة بين الحلبات، التوقفات خلال الحلب، الهرمونات.

1. السلالة: تعتبر من أهم العوامل الذي تحدد نسبة الدهن في الحليب، فالسلالة الصغيرة مثل الجرسى والجرنسي تعطي نسبة دهن أكثر من السلالات الكبيرة مثل الفريزيان أي أن السلالات التي تنتج كميات كبيرة من الحليب تعطي نسبة دهن منخفضة (جدول - 2) يستنتج من ذلك بأن هناك تأثير كبير على محتوى الدهن نتيجة العوامل البيئية والفسيولوجية.

جدول (2) محتوى الدهن في حليب سلالات أبقار مختلفة.

السلالة	% للدهن	السلالة	% للدهن
جرسي	5.1 - 5.4	شورت هورن	3.1 - 4.1
جرنسي	4.9 - 5.1	برون سوس	3.9 - 4.0
ايرشاير	4.1 - 3.9	فريزيان	3.2 - 3.5

2. الأجناس: تختلف نسبة الدهن في الحليب مع اختلاف الأجناس (جدول - 1).
3. الفردية: يعتبر من العوامل المهمة الذي تحدد من نسبة الدهن في الحليب ضمن السلالة الواحدة حيث يوجد هناك تباين في محتوى اللبيدات في الحليب من نفس السلالة حتى عندما تكون تحت تأثير نفس الظروف، الاختلاف ناتج عن عوامل وراثية حيث وجدت عدة أفراد ضمن السلالة الواحدة لها خاصية إفراز الحليب ذو نسبة عالية من الدهن أو منخفضة عن المتوسط لتلك السلالة حيث يقل محتوى الدهن خلال الولادات بقدار 0,2% ويقل تركيز الدهن عند الإصابة بمرض التهاب الضرع.
4. فترة الحلب: لها تأثير على محتوى الدهن في الحليب فأن تساوي طول فترة الحلب بين حلبات الصباح والمساء لا تحصل فروقات في مكونات الحليب إلا أنه عند حلب الأبقار في

الصباح ومن ثم تأخير حلبه المساء، فإن حليب الصباح يحتوى من 0,5-2% أكثر من الدهن أي ان الفترات غير المتساوية يرفع من انتاج الحليب وانخفاض محتوى الدهن أما الأبقار الذي تحلب ثلاث مرات يوميا، فإن حلبه الظهر غالبا ما تكون مرتفعة في محتوى الدهن إلا انه لا توجد فروقات بين فترة الحلب الصباحية والمسائية عندما تكون الفترة بينهما متساوية 12 ساعة.

5. كفاءة عملية الحلب: تكون بداية عملية الحلب اقل نسبة دهن من منتصف ونهاية عملية الحلب حيث تزداد نسبة الدهن في الحليب مع تقدم عملية الحلب كما يؤثر حلب الأرباع المختلفة على نسبة الدهن في الحليب الناتج من كل ربع من الضرع، فإذا تم حلب الأرباع الأربعة في آن واحد، فإن نسبة الدهن في الحليب الناتج من الأرباع الأربعة تكون متساوية أما إذا تم حلب الأرباع الأربعة واحد تلو الآخر فالذي يتم حلبه أولا يكون أكثر دهن من الذي يليه أما الذي يحلب أخيراً يكون اقل نسبة دهن (جدول-3).

جدول(3) النسبة المئوية للدهن في الحليب خلال عملية الحلب.

الجزء المسحوب	% للدهن
الجزء الاول	0.6 - 2.1
الجزء الثاني	1.8 - 2.7
الجزء الثالث	3.7 - 4.2
الجزء الرابع	5.6 - 6.4

6. إنتاج الحليب: زيادة إنتاج الحليب للحلبه الواحدة يسبب انخفاض محتوى الدهن في الحليب ويقل إنتاج الحليب عند نقص التغذية الا ان تركيز الدهن يزداد مع تأثير قليل على كمية الدهن المنتج، العلف المنخفض في محتوى المواد الخشنة له تأثير خافض ملحوظ على محتوى الدهن في الحليب مع تأثير قليل على إنتاج الحليب وازدادة الدهن الى العلف يسبب زيادة طفيفة في إنتاج الحليب والدهن مع تأثير قليل على محتوى الدهن في الحليب.

7. مرحلة الحلب: يختلف محتوى الدهن مع تقدم مرحلة الحلب بعد الولادة وهي الفترة من بعد الولادة مباشرة حتى الجفاف (جدول 4-).

8. فصل السنة: هناك تباين في محتوى الدهن في الحليب خلال فصل السنة حيث يكون أقصى ارتفاع في محتوى الدهن يحدث في كانون الثاني وأدنى محتوى للدهن في شهر آب

(جدول-5) أي ان محتوى الدهن مرتفع في الشتاء ومنخفض في الصيف بسبب تأثير حرارة البيئة وتحصل تغيرات فصلية كبيرة في محتوى دهن الحليب خلال فصل السنة.

جدول (4) محتوى الدهن بعد الولادة مباشرة حتى 5 أيام.

الوقت (ساعة)	% دهن	الوقت (ساعة)	% دهن
بعد الولادة	5.10	71	3.10
6	6.85	96	2.8
12	3.80	120	3.75
24	3.40	168	2.13
36	3.55		
48	2.80		

جدول (5) محتوى الدهن في الحليب خلال اشهر السنة.

الشهر	% دهن	الشهر	% دهن
كانون ثاني	4.31	تموز	3.85
شباط	4.24	آب	3.85
آذار	4.16	أيلول	4.10
نيسان	4.10	تشرين أول	4.24
مايس	4.10	تشرين ثاني	4.27
حزيران	3.96	كانون أول	4.30

ومدى التباين 0,3-0,4% وتتضمن فصل السنة، درجة الحرارة، ساعات ضوء الشمس، طول فترة المطر باليوم والعلف لأن زيادة درجة الحرارة يخفض نسبة الدهن في الحليب أي أن نسبة الدهن تقل في نهاية الربيع واولائل الصيف وترتفع في نهاية الخريف واولائل الشتاء وذلك حسب درجة الحرارة والرطوبة وتحصل زيادة في نسبة الدهن مع انخفاض درجة الحرارة، يتضح من الجدول أعلاه بان هناك انخفاض في محتوى الدهن في شهر كانون الثاني لغاية شهر آب ثم ارتفاع تدريجي لغاية كانون الاول وهذه التغيرات بسبب تغير درجة الحرارة والعلف، ليس للعلف أي تأثير دائم على نسبة الدهن في الحليب، فأن تغذية الحيوان على علف غني بالدهن مثل زيت النخيل، جوز الهند الذي تزيد من نسبة الدهن في الحليب بينما زيت كبد الحوت يخفض نسبة الدهن في الحليب. الانخفاض في محتوى الدهن ناتج عن كبر سن الحيوان، أي أن معدل نسبة الدهن في الحليب. أبقار الجرسى هو 5,2% الذي يقل تدريجياً

حتى عمر 15 سنة حيث يصبح معدل نسبة الدهن 4,5% دون أن يحصل تغير في تركيب أو طبيعة الدهن.

9. العمر: يقل محتوى الدهن في الحليب مع تقدم عمر الحيوان (جدول - 6).

جدول (6) تأثير عمر الحيوان على محتوى الدهن في الحليب.

عدد الحلبات	% دهن	عدد الحلبات	% دهن
1	3.95	6	3.70
2	3.90	7	3.74
3	3.90	8	3.67
4	3.84	9	3.74
5	3.79		

10. التهيج: فترة الشيق لو نباح الكلاب أو وجود الحشرات لها تأثير على محتوى الدهن في الحليب كما تسبب تباينات في نسبة الدهن في الحليب.

11. تأثير مرض التهاب الضرع: تقل نسبة الدهن في الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع ويوضح الجدول (7) تأثير مرض التهاب الضرع على مكونات الدهن.

جدول (7) التغير في مكونات الدهن في الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع.

المكونات	حليب اعتيادي	حليب مصاب
% للدهن	3.45	3.2
احماض دهنية حرة	0.65	1.17
احماض دهنية ملغم / غم دهن C4:0 , C12:O C16:0 , C18:0	126.4 708.4	144.2 641.5
الفوسفوليبيدات ملغم / غم دهن	4.8-7.0	3.6-14.3
الكروتين ملغم / غم دهن	6.4-14.1	2.6-74.4

12. حالة الحيوان عند الولادة: يقل محتوى الدهن خلال 4-6 اسابيع الاولى بعد الولادة ومن ثم يزداد خلال الفترة الباقية وخاصة في نهاية مرحلة الحلب فإذا كانت حالة الحيوان جيدة فإنه يعطي نسبة دهن مرتفعة في محتوى الدهن في الحليب مقارنة مع وتشير الدراسات الى انخفاض محتوى الدهن مع زيادة عدد الخلايا الجسدية ويكون معدل



الانخفاض في النسبة المئوية للدهن في الحليب المصاب من 3,5-11,2% بينما لاحظ آخرون زيادة في النسبة المئوية للدهن في الحليب المصاب فأن استمرار الإصابة بالمرض لفترة طويلة ناتج عن فقد كبير في دهن الحليب الكلي المنتج بسبب انخفاض انتاج الحليب ولوحظ انخفاضاً في النسبة المئوية للدهن مقارنة مع الأرباع غير المصابة.

13. تناول الهرمونات: تناول الهرمونات يزيد من محتوى الدهن في الحليب.

14. نوع العلف: وجود زيت كبد الحوت يسبب زيادة في تركيز فيتامين A,D في الحليب وله تأثير خافض لمحتوى الدهن في الحليب بسبب ارتفاع مستوى الأحماض الدهنية متعددة عدم التشبع بينما زيوت الأسماك لا يؤثر عليها.

15. أرباع الضرع: تكون الأرباع منفصلة عن بعضها البعض الآخر مما يجعلها تفرز حليب مختلف التركيب الكيميائي ويزداد محتوى الدهن في الحليب باستمرار مع تقدم عملية البحليب بينما تركيز المكونات الأخرى غير الدهنية لا يتأثر بذلك، الحلب غير الكامل يقلل من محتوى الدهن في الحليب.

16. عوامل متفرقة: هناك بعض العوامل الأقل أهمية الذي تكون مسؤولة عن الاختلافات في محتوى الدهن في الحليب ومن تلك العوامل هي التغيرات في الخلايا، الإزعاج أو الخوف أثناء عملية الحلب، مرض الحيوان، الإدارة الرديئة وهذه العوامل ذات تأثير غير ثابت على محتوى الدهن في الحليب والمرض يسبب ارتفاع أو انخفاض في محتوى الدهن أما خوف الحيوان غالباً ما يسبب انخفاض محتوى الدهن في الحليب لان نهاية مرحلة الحلب لم تسحب كلياً من الضرع كما أن تغير الخلايا يسبب أما ارتفاع أو انخفاض في محتوى الدهن في الحليب وهناك بعض العقاقير الطبية المستعملة في معالجة الحيوانات لها تأثير على محتوى الدهن في الحليب.

وجود الدهن في الحليب: يوجد الدهن في الحليب بشكل حبيبات دهنية صغيرة تتراوح في قطرها من أقل من 0,1-0,22 ميكرون إلا أن معظم الدهن في الحليب يوجد في مدى من 1-10 ميكرون ومعدل قطرها بين 3-5 ميكرون، محاطة بغشاء رقيق يعرف غلاف حبيبة الدهن والذي يديم متانة الحبيبات ويجعلها منتشرة في مصل الحليب ويتراوح مداها ما بين  $10^9 \times 1.5-4.6$  لكل ملتر من الحليب بينما المساحة السطحية للدهن تقدر 1000 سم<sup>2</sup> مل من الحليب أو حوالي 100 م<sup>2</sup> مل وهذه المساحة السطحية الكبيرة تقدر نشاط دهن الحليب الذي يزداد بواسطة وجود الإنزيمات والعناصر النادرة الموجودة في غلاف حبيبة الدهن، فمستحلب الدهن في الحليب يكون غير ثابت لأن الحليب غير المتجانس في التركيب وأي تفاعلات كيميائية وفيزيائية في الدهن، الحبيبات الدهنية

تتباين في الحجم وهذا التباين ناتج عن بعض العوامل مثل السلالة، الفردية، مرحلة الحلب، الجنس، الحبيبات الدهنية الصغيرة تشكل 80% من الحبيبات الدهنية الكلية في الحليب إلا إنها تشكل نسبة قليلة من الدهن الكلي 4-7% بينما متوسط الحجم يثل 94-95% من الدهن و 17-18% من الحبيبات الدهنية حيث توجد الحبيبات الدهنية في الحليب بشكل حبيبات دهنية فردية منتشرة وغير مرئية بالعين المجردة، بل يمكن رؤيتها بالمجهر الإلكتروني، لذلك فإن حجم حبيبات الدهن في حليب الأبقار الجرسى أكبر من الفريزيان، حجم حبيبة الدهن عامل مهم في عمليات فرز الحليب، خض القشطة، خفق القشطة، نقل الحليب وصناعة الجبن لأن حجم الحبيبات الدهنية يلعب دوراً مهماً في عملية الفرز بسبب الفقد خلال عملية الفرز كما أن حبيبات الدهن الكبيرة تحتاج أقل تحريك أو خض أو خفق من الحبيبات الصغيرة كما تكون مهمة خلال النقل لأن الحبيبات الكبيرة أسرع خض من الصغيرة خلال النقل، معدل حجم حبيبات الدهن في حليب الأبقار حوالي 3,3-4 ميكرون بينما حليب الجاموس بين 3,9-5 ميكرون وحليب الماعز بين 2,2-3,5 ميكرون وتتكون حبيبات الدهن من الكلسيريدات ثلاثية الأسيل بينما تحتوي الأغشية معظم الليبيدات المعقدة وبعد الافرازو فإن جزء من الغشاء يرتبط مع الفوسفوليبيدات.

**أهمية حجم حبيبة الدهن في الحليب: حجم حبيبات الدهن مهم في العمليات الآتية:**

1. فرز الحليب: حجم حبيبة الدهن عامل مهم في تحديد فقد الدهن في الحليب الفرز ويمكن ملاحظة ذلك من مقارنة الوقت اللازم لظهور القشطة في السطح العلوي من الحليب ويكون حجم حبيبة الدهن أكثر أهمية في فرز القشطة لأن قوة الطرد المركزي أكبر من قوة الجاذبية الأرضية.
2. خض القشطة: يحصل خض القشطة الذي تملك حبيبات دهنية كبيرة بوقت اقصر من من القشطة الحاوية حبيبات دهن صغيرة.
3. نقل الحليب والقشطة: حجم حبيبة الدهن له علاقة بنقل الحليب أو القشطة، فالحليب الحاوي حبيبات كبيرة يخض بسرعة أكبر ويحصل خض جزئي للحليب المنقول لمسافة بعيدة حيث تتكون حبيبات زبد على سطح الحليب ولمنع تكوين خض في الحليب يجب الملئ الكامل للعبوات والدبات لحد الغطاء لكي لا يسمح لحركة الحليب خلال النقل.
4. صناعة الجبن: عندما يكون الحليب المستعمل في صناعة الجبن حاوي على حبيبات دهنية كبيرة، فإن القشطة تصعد إلى السطح في حوض صناعة الجبن بسرعة وقبل تخثر

الحليب بواسطة استعمال المنفحة وفي هذه الحالة يحصل فقد كبير بالدهن في الشرش وكذلك تكون الحبيبات الدهنية الصغيرة اسهل واسرع هضم من الحبيبات الكبيرة.

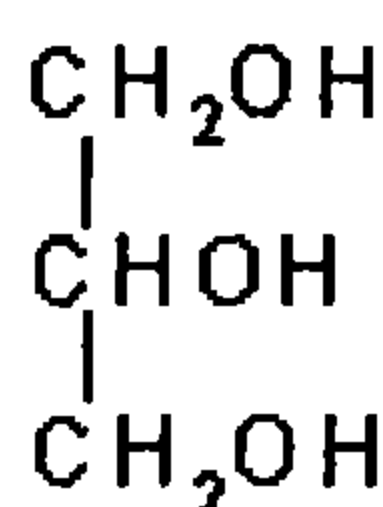
### تصنيف الليبيدات Classification of lipids

يمكن تصنيف الليبيدات تجارياً إلى كلسيريدات، فوسفوليبيدات، شموع، سفنجوليبيدات، لببيدات سكرية، كاروتينويدات، ستيرويدات إلا أن التصنيف الحديث لها هو اما الليبيدات الرئيسية مثل الكلسيريدات، الفوسفوليبيدات ومواد متفرقة أخرى او الليبيدات الثانوية مثل الكلسيروليبيدات، الهرمونات الستيرويدية والستيروولات، الهيدروكربونات، الفيتامينات الذائبة في الدهن، البروستاغلاندينات، الكارنتين ووكارنتينات الاسيل، مركبات الطعم واخير السيرمايدات والكلايكوسفنجوليبيدات أو تصنف إلى مواد متصبنة تتضمن الكلسيريدات، الأحماض الدهنية الحرة، اللاكتونات، الفيتامينات الذائبة في الدهن ومواد غير متصبنة تشمل السيربروسيدات، كاروتينويدات، الهيدروكربونات، الشموع، المثيل كيتونات والفيتامينات الذائبة في الدهن أو إنها تصنف إلى لببيدات بسيطة تشمل الدهون والشموع، الليبيدات المركبة وتتضمن الفوسفوليبيدات، الليبيدات السكرية، السلفوليبيدات والبروتينات الدهنية بالإضافة إلى الليبيدات المشتقة والذي تتضمن الأحماض الدهنية الحرة، الستيروولات، الالديهايدات، الكيتونات، الهيدروكربونات وهي مشتقة من الليبيدات البسيطة والمركبة.

**أولاً: الليبيدات البسيطة:** هي استرات الأحماض الدهنية مع كحولات مختلفة وهي تشمل الدهون والشموع، الدهون هي استرات الأحماض الدهنية مع كلسيروول وتعتبر الكلسيريدات الثلاثية أكثر وجود في الليبيدات البسيطة كما توجد كلسيريدات أحادية وثنائية في دهن الحليب، عندما توجد بحاله سائلة تعرف بالزيت oil والدهون أما أن تكون صلبة أو تكون سائلة بدرجة حرارة الغرفة وهي ذات كثافة اقل من الماء هي 0,86 غم/مل أما الشموع فهي استرات الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة طويلة السلسلة الذي يملك ذرات كربون من 14 - 36 مع كحولات طويلة السلسلة من 16 لغاية 22 ذرة كربون وهي توجد بكميات قليلة جدا في الحليب وتختلف فيما بينها فهي تحتوي كلسيروول وأحماض دهنية مرتبطة بها لتكوين الكلسيريدات المختلفة:

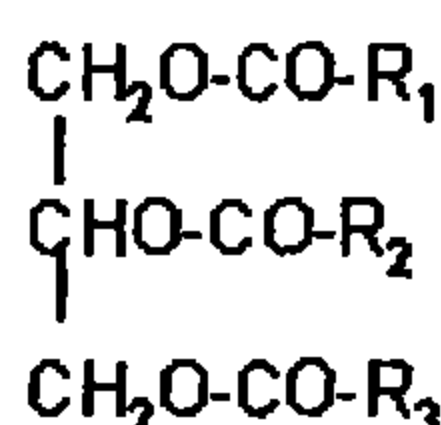
أ. الكلسيريدات Glycerides: هي استرات الكلسيروول مع أي من الأحماض الدهنية أحادية الكربوكسيل حيث أن الكلسيروول يملك ثلاث مجاميع هيدروكسيل لذلك

يستطيع أن يكون استرات أحادية monoglyceride أو ثنائية diglyceride أو ثلاثية triglyceride وتعرف الكلسيريدات بالدهون المتعادلة lipids neutral وهي الليبيدات البسيطة من ليبيدات حليب الأبقار وتقدر 97-99% من ليبيدات الحليب وهي تشمل الكلسيريدات الثلاثية 97,5%، الكلسيريدات الثنائية 2-3% ثم الكلسيريدات الأحادية 0,1% وتقدر الأحماض الدهنية لغاية 90% من الكلسيريدات الثلاثية.



### أنواع الكلسيريدات

1. الكلسيريدات الثلاثية: مثل 97-98% من الليبيدات الكلية في حليب معظم الأجناس (جدول 8) وهي استرات ثلاثية للأحماض الدهنية مع الكلسيرول ويمكن أن تكون جميع الأحماض الدهنية المؤسترة مع الكلسيرول متشابهة أو اثنان منها أو واحد فقط غير متشابه فالصيغة التركيبية لها  $R_3, R_2, R_1$  وهي سلاسل هيدروكربونية مستقيمة قد تكون مشبعة أو غير مشبعة.



جدول (8) التركيب الكيميائي لليبيدات البسيطة والفوسفوليبيدات الكلية في حليب بعض الأجناس (%).

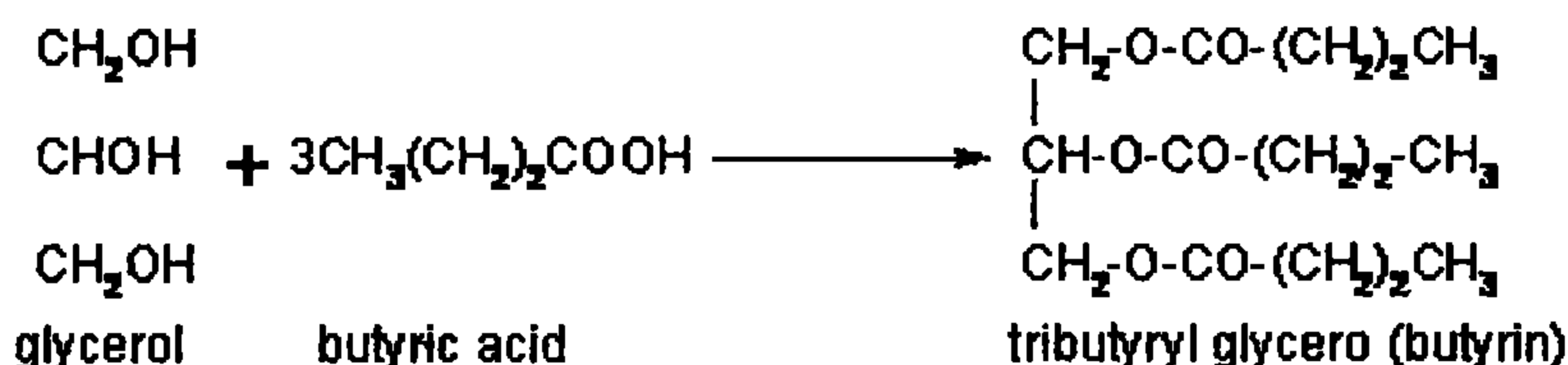
الجنس	أبقار	جاموس	إنسان	خنزير	فأر	قرد منك
TG	97.5	98.6	98.20	96.8	87.5	81.30
DG	0.36	-	0.70	0.70	2.90	1.70
MG	0.027	قليل	قليل	0.10	0.40	قليل
كولسترول استر	قليل جدا	0.10	قليل جدا	0.06	-	قليل جدا



الصف	أبقار	جاموس	إنسان	خنزير	فأر	قرد منك
كولسترول	0.31	0.30	0.25	0.60	1.6	قليل جدا
FFA	0.027	0.50	0.40	0.20	3.10	1.30
فوسفوليبيدات	0.60	0.50	0.26	1.60	0.70	15.30

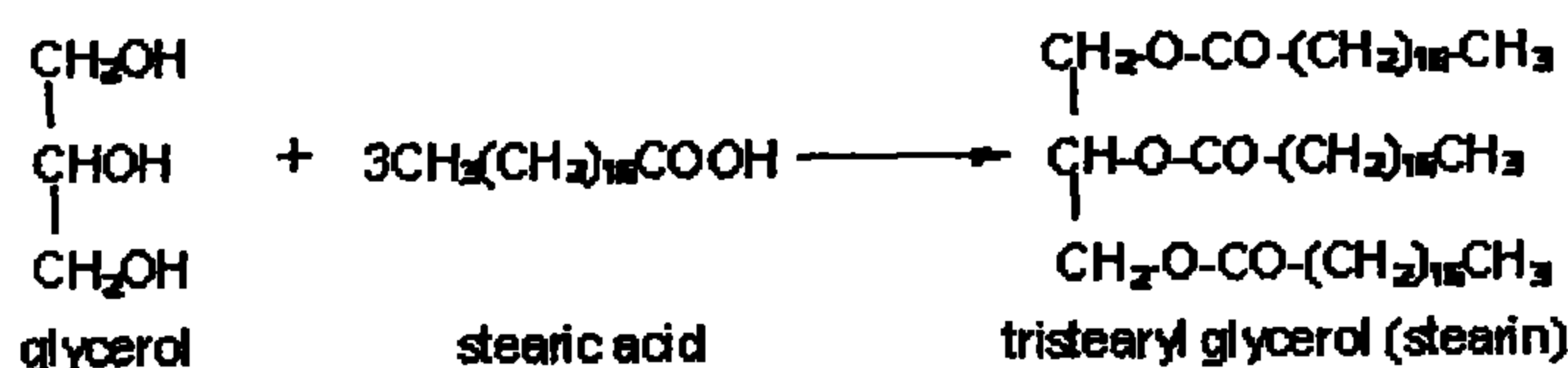
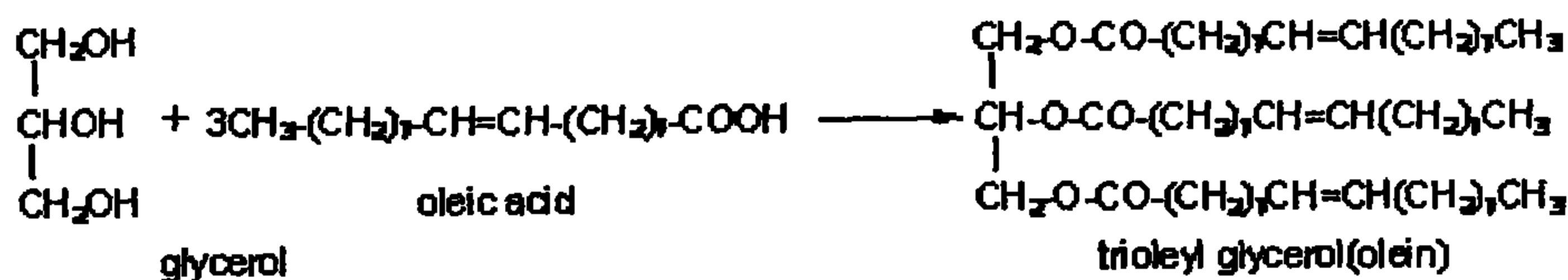
هناك أنواع مختلفة من الكلسيريدات الثلاثية اعتمادا على كثافة وموقع الأحماض الدهنية الثلاثة المؤسرة مع الكلسيرول ووجود نوع واحد من الأحماض الدهنية في المواقع الثلاثة تعرف بالكلسيريدات الثلاثية البسيطة simple triglycerides مثل tristearyl glycerol (Stearin) , tripalmitoyl glycerol (palmitin)

أو trioleyl glycerol (Olein) , tributryl glycerol (butyrin) كلسيريدات ثلاثية مختلطة mixed triglycerides بسبب وجود أنواع مختلفة من الأحماض الدهنية الذي يختلف في طول السلسلة ودرجة عدم التشبع فان البيوترين ناتج عن ارتباط جزيئة واحدة من الكلسيرول كيميائيا مع ثلاث جزيئات من حامض البيوتريك

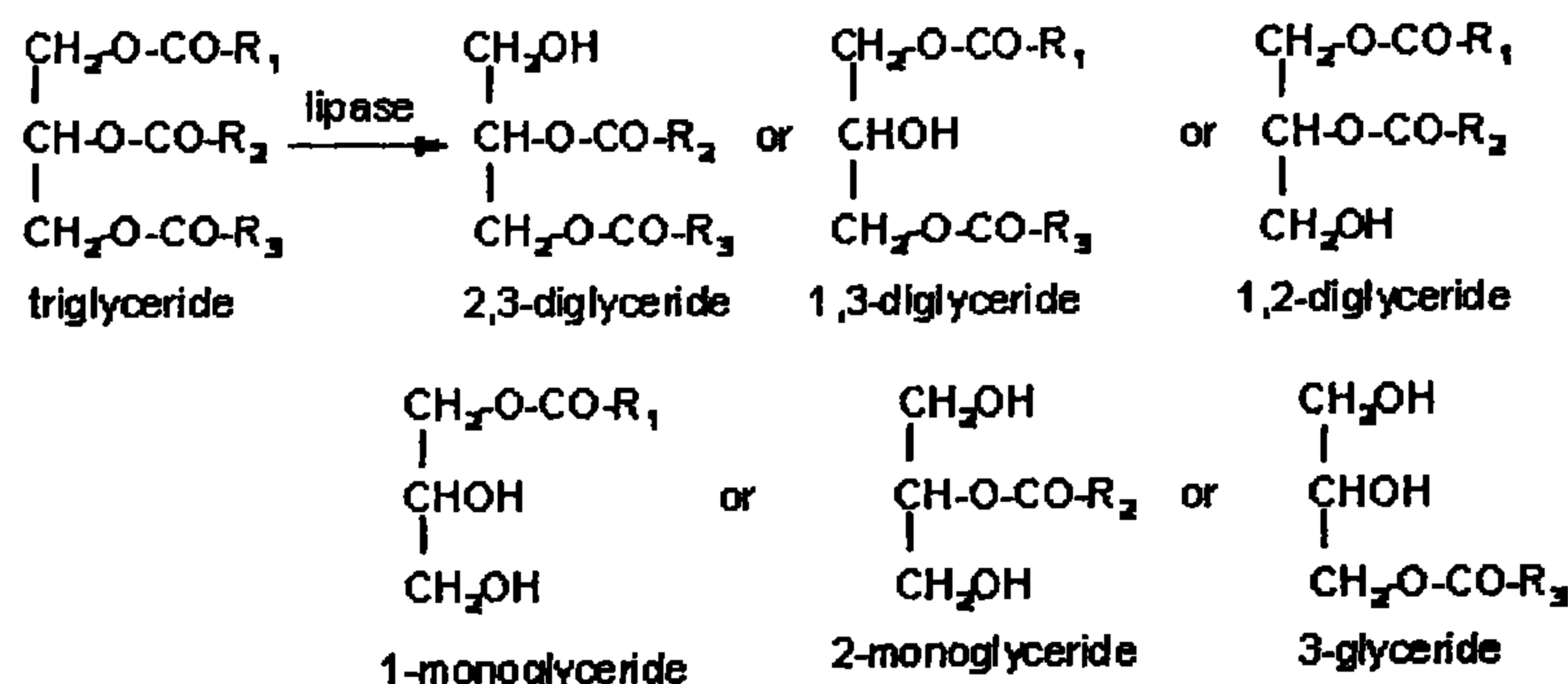


إلا أن الأولين ناتج عن ارتباط كيميائي بين جزيئة واحدة من الكلسيرول مع ثلاث جزيئات من الأحماض الدهنية من الأوليك أما ارتباط الكلسيرول مع ثلاث أحماض دهنية من الستياريك تعطي ستيرين، تتركب الكلسيريدات الثلاثية من 12,5% كلسيرول و 85,5% أحماض دهنية، تتفاعل ببطيء مع الماء بدرجة حرارة الغرفة، تكون سائلة بدرجة حرارة الجسم، تختلف في درجة انصهارها وهي مركبات غير قطبية ولا تملك شحنات كهربائية أو مجاميع وظيفية عالية القطبية، اقل كثافة نوعية من الماء مما تكون غير ذائبة في الماء لهذا السبب تكون طبقة زيتية على سطح الماء إلا إنها تذوب في المذيبات غير القطبية مثل الكلوروفورم، البنزين، الايثر، الهكسين، تكون معظم الدهون وهي تقدر صفاتها الفيزيائية مثل درجة الانصهار وسلوك التصلب لأن صفات الدهون تتأثر بواسطة الأحماض الدهنية ونسبتها وتوزيعها، تعمل كمذيب لعدد من الليبيدات الأخرى، كيميائيا تشكل معظم الدهون غير القطبية فالتركيب الكيميائي للأحماض الدهنية لا تكون عامل فقط في تقدير

صفات الدهن لأن الأحماض الدهنية توجد بأشكال مختلفة من الارتباط في الجزيئات بسبب التوزيع العشوائي للأحماض الدهنية مما يسبب ذلك تغيرات في صفات الدهن.



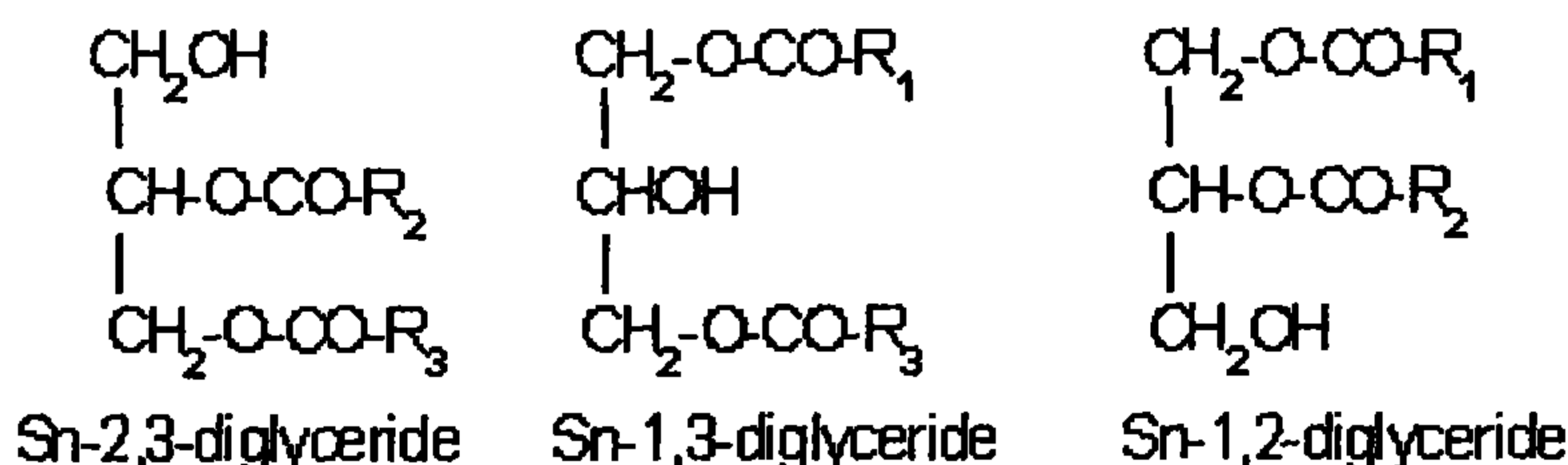
يطراً عليها تحلل مائي عندما تغلي مع الأحماض أو القواعد أو تحليل إنزيمي بوجود إنزيم اللايبيز وهي تحتوي أحماض دهنية مشبعة وغير مشبعة يطراً عليها تحليل تأكسدي ذاتي بوجود الأوكسجين لان جزيئة الأوكسجين تهاجم الأحماض الدهنية الحاوية اثنين أو أكثر من الأواصر المزدوجة لتعطي منتجات معقدة مسؤولة عن الطعم الزنخ في الدهون، تحللها بواسطة إنزيم اللايبيز ينتج أحماض دهنية حرة مع خليط من الكلسيريدات الثنائية والأحادية، توجد الأحماض الدهنية المشبعة في الموقع الأول بينما غير المشبعة في الموقع الثاني أو في الموقع الثالث، وجود الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة في الموقع الأول أو الثالث يسهل من مهاجمتها بواسطة إنزيم لايبيز مما يؤثر ذلك على تركيب الكلسيريدات الثنائية والأحادية بعد التحلل المائي للدهن lipolysis، تتكون الكلسيريدات الثلاثية بصورة رئيسية من C16:0, C18:0 الذي تنصهر بدرجة حرارة من 35-36م وهي اقل من درجة حرارة الجسم أما الحاوية C18:0, C18:1 تنصهر بدرجة حرارة 42م حيث تكون صلبة بدرجة حرارة الجسم أو الغرفة.



**تسمية الكلسيريدات الثلاثية:** تتم تسمية الكلسيريدات الثلاثية حسب نظام فشر الذي فيه ترقيم ذرات الكربون في الكلسيرول من الأولى إلى الأسفل ويرمز لها بالأرقام 1، 2، 3 حيث تكون مجموعة الكحول الثانية في الموقع الثاني من الكلسيرول في الجهة اليسرى من ذرة الكربون الثانية بينما في الموقع الأول والثالث في الجهة اليمنى من ذرة الكربون حيث يشار له stereospecific numbering ويرمز له بالرمز Sn حيث تكتب قبل تسمية المركب حيث أن مجموعة الأسيل هي -RCO، الكلسريد الثلاثي يملك تركيز مرتفع من الميرستيك في الموقع الثاني من الكلسيرول بينما حامض الستياريك بتركيز في الموقع الأول أما الأحماض الدهنية غير المشبعة تتركز في الموقع الأول والثالث إلا أن من الصفات المميزة الأخرى هي أن الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة تتركز في الموقع الثالث من الكلسيرول حيث يتركز حامض البيوتريك وكابرويك في الموقع الثالث بينما الكابريك في الموقع الثالث كما أن حوالي 90% من C16:0 يتأثر في الموقع الثالث، الأحماض الدهنية لذرات الكربون 10، 12، 14 تتأثر كلياً في الموقع الثاني بينما الأحماض الدهنية ذات 16 ذرة كربون تتأثر في الموقع الأول.

2. **الكلسيريدات الثنائية: Diglycerides** يتراوح محتوى الكلسيريدات الثنائية في دهن الحليب من 3-9% من الدهن الكلي وهي استرات ثنائية للأحماض الدهنية مع الكلسيرول ويزداد محتوى الكلسيريدات الثنائية من 0,84% من الدهن بعد الولادة مباشرة إلى 1,4% بعد شهرين من الولادة ومعظم الكلسيريدات الثنائية تحدث بشكل 1,2-diglyceride وهي مركبات وسطية في تركيب الكلسيريدات الثلاثية ولا تختلف كثيراً في صفاتها عن الكلسيريدات الثلاثية وهي لحد ما أكثر قطبية وتهاجم بسهولة بواسطة بعض العوامل الكيميائية، دهن الحليب الطازج يحتوي فقط 0,25-0,3% وتختلف مع اختلاف الأجناس (جدول - 8).

الكلسيريدات الثنائية ناتجة عن التخليق غير الكامل للبيدات في داخل الضرع أو نتيجة التحليل الجزئي للكلسيريدات الثلاثية مما يكون الحليب ذات تركيز مرتفع في الأحماض الدهنية الحرة أو نتيجة تلف غلاف حبيبة الدهن خلال عملية الحلب والخزن والتصنيع.



3. الكلسيريدات الأحادية: تحتوي جزيئه واحدة من الأحماض الدهنية مرتبطة مع الكلسيرول وهي تكون جزء قليل جدا من دهن الحليب الطازج إلا انه يزداد تركيزها عند التحليل المائي للدهن وهي تختلف في صفاتها عن الكلسيريدات الثلاثية حيث تكون أكثر فعالية سطحيا وهي قليلة الذوبان بالماء إلا إنها تختلف في تركيب الأحماض الدهنية عن الكلسيريدات الثلاثية والثنائية. وجودها في الحليب ناتج عن تخليقها غير الكامل للدهن خلال تخليق دهن الحليب في الغدد اللبنية في الضرع وهي تكون حوالي 0,4% من دهن الحليب الذي يزداد تركيزها إلى حوالي 0,04% من دهن الحليب، الكلسيريدات الأحادية الناتج يتم نقله خلال غشاء الخلية لإعادة ارتباطه مع الكلسيريدات الثلاثية في داخل الخلايا اللبنية يحصل امتصاص الأحماض الدهنية قصيرة ومتوسطة السلسلة بفعالية أكثر بشكل 2-monoglyceride من الأحماض الدهنية الحرة وهذا مهم في هضم اللبيدات من قبل الأطفال الرضع اللذين هم القابلية المحدودة لهضم اللبيدات بسبب غياب أملاح الصفراء وتعتبر الكلسيريدات الأحادية من مكونات الحليب الفعالة سطحيا.

ب. الشموع Waxes: هي استرات الأحماض الدهنية طويلة السلسلة مع كحولات طويلة السلسلة وهي شموع بسيطة أو معقدة.

1. الشموع البسيطة: وهي استرات أحادية للأحماض الدهنية المشبعة مع كحولات طويلة السلسلة و ذات صيغة تركيبية  $\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-COO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH}_3$  حيث أن  $n, m$  هي من 8 لغاية 18 أو أكثر من ذرات الكربون وتشمل الشموع المشبعة hexa decyl, dodecyl hexa decanoate



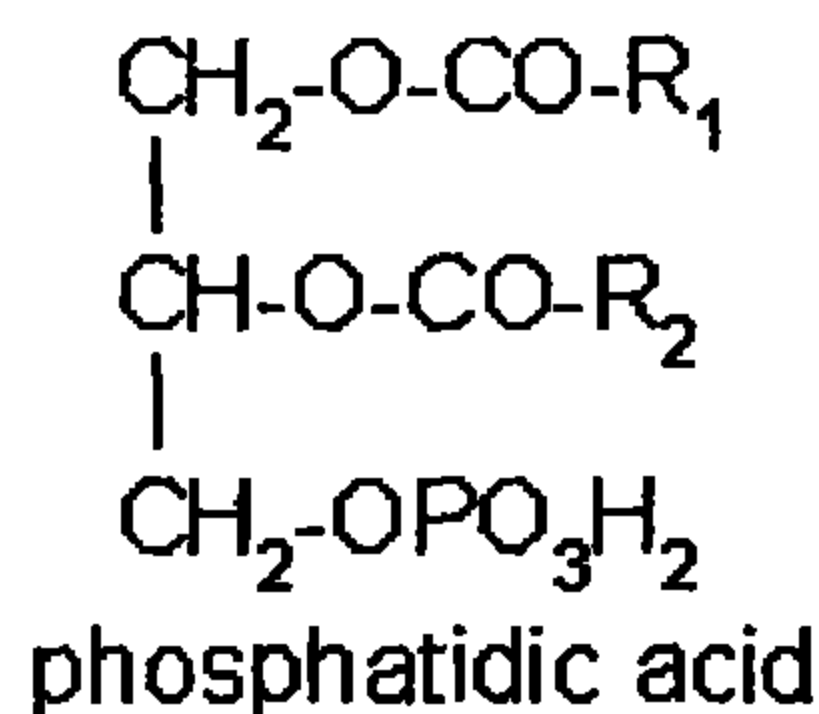
hexa decanoate, tetra decyl octa decanoate أو غير المشبعة hexa decyl octa dec-9-enoate 9-octa-decenyl-hexa decanoate.

2. **الشموع المعقدة:** وهي تشمل نوعين من الاسترات ثنائية الأحماض الهيدروكسيلية الذي فيها مجموعة الهيدروكسيل والكربوكسيل تكون مؤسرة مع أحماض دهنية وكحولات أخرى أو  $\alpha$ -alkane,  $\beta$ -dial حيث تكون مجاميع الهيدروكسيل مؤسرة مع حامض دهني.

**ثانياً: الليبيدات المركبة Compound lipids:** هي استرات الأحماض الدهنية مع الكليسيرول بالإضافة إلى حامض الفوسفوريك ثم قاعدة نتروجينية أو سيرين أو ايثانول أمين أو مركبات أخرى تعرف الفوسفوليبيدات أو وجود سفنجوسين في حاله سفنجوسينات أو الكربوهيدرات في حالة الليبيدات السكرية الذي تكون خالية من الفسفور أو مرتبط مع البروتين في حالة الليبيدات البروتينية.

1. **الفوسفوليبيدات Phospholipids:** مثل اقل من 1% من الليبيدات الكلية في دهن الحليب وهي تلعب دوراً مهماً في غلاف حبيبة الدهن والمواد الغشائية الأخرى في الحليب وسميت بهذا الاسم بسبب وجود ذرة فسفور بالإضافة إلى الكليسيرول والأحماض الدهنية والقواعد النتروجينية وهي مشتقات حامض الفوسفاتيديك أي أنها مشتقات الأحماض الدهنية وهي عبارة عن مجموعة غير متجانسة من الاسترات الثنائية لحامض الفوسفوريك أي أنها تعرف كيميائياً بأنها استرات ثنائية لحامض الفوسفوريك مع الكليسيرول ثلاثي مجموعة الهيدروكسيل من جهة وهيدروكسيل من قاعدة نتروجينية أو سكريات من جهة أخرى وتختلف عن الكليسيريدات الثلاثية بوجود واحد أو أكثر من المجاميع القطبية بالإضافة إلى سلسلة هيدروكربون لهذا السبب تعرف بالدهون القطبية وهي تشكل نسبة لا بأس بها من الليبيدات الكلية في الحليب ومشتقاته المختلفة (جدول -9)، المكونات الرئيسية للفوسفوليبيدات هي الفوسفاتيديل ايثانول أمين والسفنجوميلين مع وجود فوسفاتيديل سيرين ، فوسفاتيديل اينوسيتول ولايزوفوسفوليبيدات كما يحتوي الحليب على حامض الفوسفاتيديك الا انه لا يوجد في دهن حليب الابقار ولم يتمكن الباحثين من الكشف عن الكارديوليبيد في الابقار أو الجاموس بل وجد بكميات قليلة في حليب الاغنام والماعز وتمكن الباحثين من إيجاد

alkyl- & alk-1-enyl –ether في فوسفاتيديل كولين 1,3% وفوسفاتيديل  
ايتانول امين 4% حليب الابقار.



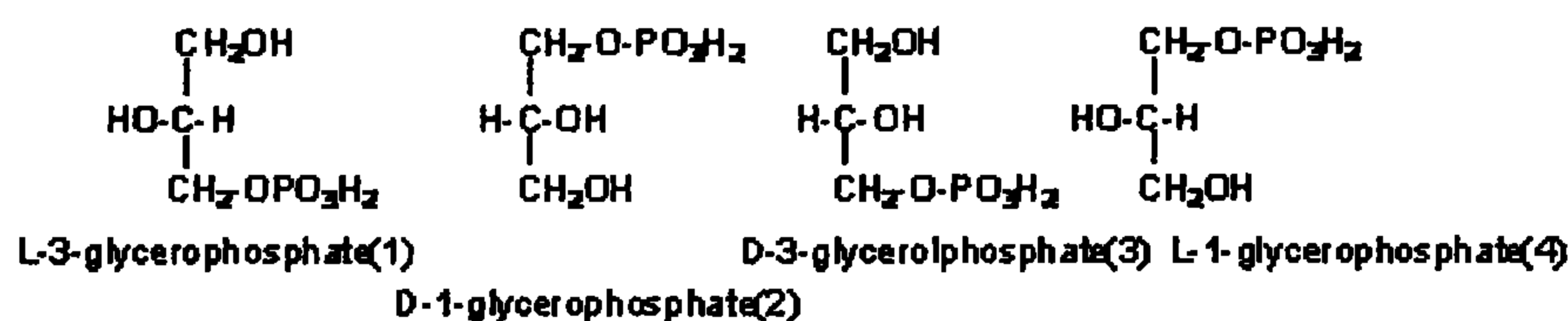
تسمية الفوسفوليبيدات: يتم ترقيم الكليسيرول من الأعلى إلى الأسفل بالأرقام 1، 2، 3 حيث تكون مجموعة الهيدروكسيل في ذرة الكربون الأولى أو الثالثة مؤطرة بواسطة حامض دهني أو حامض الفسفوريك بينما ذرة الكربون الثانية غير متماسكة حيث تكون (1) L-glycerophosphate الذي يكافئ تماما المركب L-1-glycerophosphate (2) أي أن L تعني أن مجموعة الهيدروكسيل في ذرة الكربون الثانية تقع إلى جهة اليسار بينما D تعني بأن مجموعة الهيدروكسيل تقع إلى اليمين من ذرة الكربون الثانية (3) وحسب التسمية الحديثة للفوسفوليبيدات، فإن المركب (1) يعرف الآن 3-Sn-phosphoglycerol وهو المناظر للمركب (4) (الشكل - 1) الفوسفوليبيدات مركبات فعالة سطحيا وتلك صفات قطبية وغير قطبية.

جدول (9) محتوى الفوسفوليبيدات والدهون الكلية في بعض منتجات الالبان.

المنتج	% دهن كلي	% فوسفوليبيد و ا ح	% فوسفوليبيد حاح
حليب كامل	3-5	0,02 - 0,04	0,6 - 1
قشطة	10-50	0,07 - 0,18	0,3 - 0,4
زبد	81 - 82	0,14 - 0,25	0,16 - 0,08
سمه	~ 100	0,02 - 0,8	0,02 - 0,8
حليب فرز	0,03 - 0,1	0,01 - 0,06	17-30
حليب خض	2	0,03 - 0,18	10

بسبب النهايات القطبية وغير القطبية وهي توجد في ارتباط قوي مع البروتينات والدهون ومن الصعب دراسة الفوسفوليبيدات في دهن الحليب بسبب وجود أكثر من نوع

واحد منها ثم وجودها بارتباط مع البروتين ومن ثم عدم ثباتها بوجود الأوكسجين لوجود أحماض دهنية غير مشبعة وتختلف في الصفات لأنها لا تملك نفس الأحماض الدهنية، الفوسفوليبيدات لا تذوب في الماء، بل يمكن أن تكون مستحلب للمحاليل الغروية، تقتص الرطوبة بسرعة، تذوب في مذيبيات الدهون، قليلة الذوبان في الأسيتون وهي صفة تستعمل لفصل الفوسفوليبيدات عن الدهون الأخرى وهي من المكونات الرئيسية لغلاف حبيبة الدهن الذي تساعد في ثبات حبيبة الدهن في الحليب ثم المحافظة على حبيبات الدهن في الحليب بحاله منتشرة، توجد في ارتباط قوي مع البروتينات والدهون مما يجعلها تملك وظيفة المحافظة على الغلاف وبسبب الفروقات



الشكل (1) الأشكال المتناظرة من الكليسيروفوسفيت

في توزيع الفوسفوليبيدات بين مكونات الحليب، فإن منتجات الألبان تحتوي كميات مختلفة من الفوسفوليبيدات (جدول - 10, 11) ويختلف محتواها من جنس لأخر (جدول - 8) مع أن الفوسفوليبيدات توجد بكميات قليلة في الحليب إلا إنها تلعب دوراً مهماً في دهن الحليب فهي توجد بصورة رئيسية في غلاف حبيبة دهن الحليب وهي مسؤولة عن الطعم المتأكسد في الحليب ومنتجاته مع أن لبعضها تأثير منع الأكسدة في دهن الحليب هي غير ثابتة تجاه الهواء والأوكسجين.

جدول (10) محتوى الفوسفوليبيدات في الحليب ومشتقاته (ملغم/100ملاو غم).

المنتج	المحتوى	المنتج	المحتوى
حليب كامل	30-50	قشطة	100-500
حليب خض	103-191	زبد	100-250
حليب فرز	14-23	جبين	100-200

تلعب الفوسفوليبيدات دوراً مهماً في عمليات تخثر الدم وهي مصدر جيد لحزن الأحماض الدهنية والكولين المهم في الجهاز العصبي ثم الأكسدة الحيوية ومركبات وسطية في

نقل وامتصاص ومثيل الأحماض الدهنية ثم نقل والاستفادة من أيونات الصوديوم، البوتاسيوم أما من الناحية الغذائية فهي غنية بالأحماض الدهنية الأساسية وذات أهمية صناعية فهي مهمة في تكوين الرغوة عند فرز الحليب كما تلعب دوراً مهماً في الدهن ومنع الانفصال أثناء الخفق وذلك لأنها ذائبة في الماء والدهن لذا تعتبر ذات خاصية مهمة في قابلية ثبات مستحلب الدهن، توجد الفوسفوليبيدات في الحليب بتركيز من 30-50 ملغم / 100 مل.

جدول (11) النسبة المئوية للفوسفوليبيدات في الحليب ومشتقاته (%).

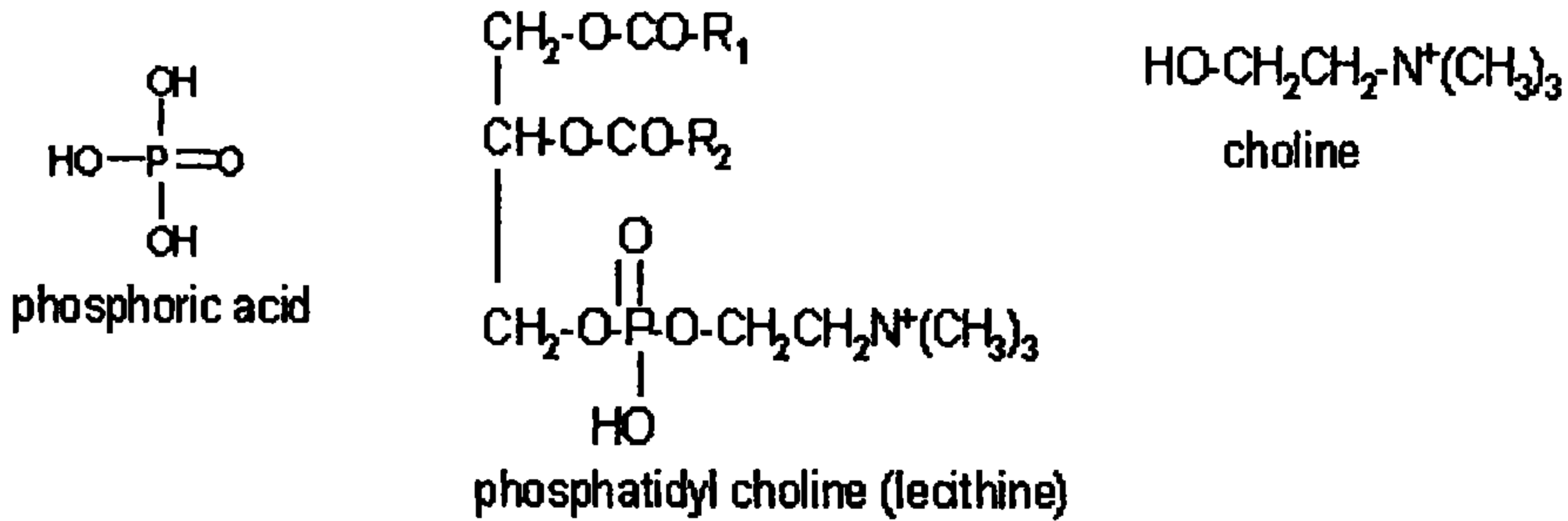
المنتج	% للفوسفوليبيدات في الحليب	% للفوسفوليبيدات في الدهن
الحليب الكامل	0.02 – 0.04	0.6 – 1.0
الحليب الفرز	0.01 – 0.06	17.3 – 33.0
الحليب الخض	0.03 – 0.18	9.4 – 10.0
القشطة	0.07-0.18	0.34 – 0.44
الزبد	0.14-0.25	0.16 – 0.29
القشطة المبسترة	2.64	23.4
السمنة	0.02-0.08	0.02 – 0.08

وهناك تباين في محتوى الفوسفوليبيدات الفردية في الحليب يعتمد على نوع العلف، فصل السنة، مرحلة الحلب، الجنس والسلالة وعوامل بيئية أخرى بينما يحتوي اللبأ 67-97 ملغم / 100 مل وتقدر الفوسفوليبيدات حوالي 0.2-1% من الدهن الكلي في حليب الأبقار بينما يحتوي حليب الأم 80 ملغم / 100 مل وهو ضعف حليب الأبقار وان 60-65% من الفوسفوليبيدات في الحليب تقع في غلاف حبيبة الدهن والمتبقي في الحليب الفرز، يوجد 33% من الفوسفوليبيدات في الحليب الفرز و 66% من الفوسفوليبيدات في القشطة إلا أن معظم الفوسفوليبيدات توجد في الحليب الخض الذي تعطي الطعم المرغوب في الحليب الخض.

**تصنيف الفوسفوليبيدات:** تصنف الفوسفوليبيدات إلى كلسيروفوسفاتيدات وفوسفوسفنجوسينات حيث أن الكلسيروفوسفاتيدات تتضمن الليسيثين، السيفالين، البلازمالوجينات، الاينوسيتول، اللايزوفوسفاتيديل كولين أو فوسفاتيديل ايثانول أمين بينما الفوسفوسفنجومييلينات تشمل السفنجومييلينات الليبيدات السكرية وتتضمن

السيربوسيدات، اللييدات الكبريتية ثم كانكليوسيدات، الفوسفوليبيدات الأساسية هي الفوسفاتيديل كولين، فوسفاتيديل ايثانول امين والسفنجوميلين (جدول -12) وهناك كميات قليلة من اللييدات القطبية الاخرى تتضمن السيرمايدات، السيربوسيدات والكانكليوسيدات.

1. الليسيثينات Lecithins: يعرف الليسيثين بالفوسفاتيديل كولين phosphatidyl choline وهو فوسفاتيديل الذي فيه حامض الفوسفوريك مؤسّتر بواسطة كولين الذي يحتوي نتروجين رباعي لذلك فهو قاعدة قوية الذي يمكن أن يكون مشحون بشحنه سالبة أو موجبة بسبب التأين الكلي اعتمادا على الأس الهيدروجيني ويحتوي نفس الأحماض الدهنية الموجودة في الكلسيريديتات الثلاثية، الأحماض الدهنية الذي تكون مؤسّتر في الموقع ألفا من الكلسيول غالبا ما تكون مشبعة وهي الستياريك أو البالميتيك بينما الأحماض الدهنية المؤسّتر في الموقع المركزي أي الموقع الثاني أو بيتا تكون بصورة عامة غير مشبعة وهي إما حامض الاوليك أو اللينوليك كما توجد أحيانا أحماض دهنية أخرى وهو عبارة عن مادة شمعية بيضاء اللون والنكهة عندما تكون طازجة وهو سريع التأكسد عندما يتعرض للهواء والضوء مما يصبح ذات لون





جدول (12) محتوى الفوسفوليبيدات الفردية في حليب الأجناس المختلفة (%).

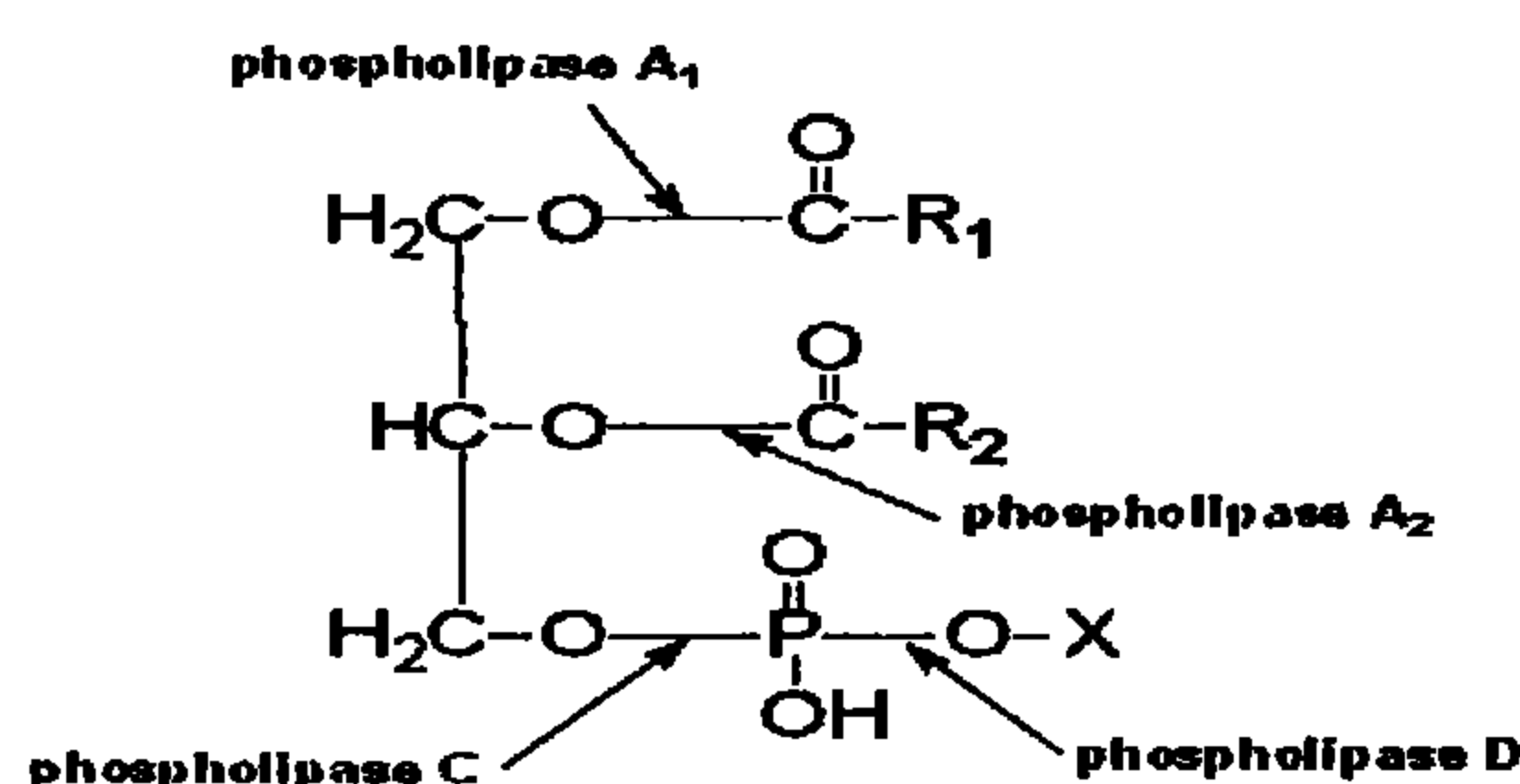
LP	SM	PI	PS	PEA	PC	الجنس
0.8	25.5	4.7	3.1	31.8	34.5	أبقار
-	28.3	3.4	3.1	36.0	29.2	أغنام
2.4	32.1	4.2	3.9	29.6	27.8	جاموس
0.5	27.9	5.6	6.9	33.2	25.7	ماعز
1.0	28.3	5.9	4.9	35.9	24.0	جمل
-	34.1	3.8	3.7	32.1	26.3	حمار
-	34.8	3.3	3.4	36.8	21.6	خنزير
5.1	31.1	4.2	5.8	25.9	27.9	إنسان
3.4	37.9	7.8	2.7	22.0	25.8	قطه
3.1	19.2	4.9	3.2	31.0	38.0	فأر
2.0	11.0	8.1	3.2	38.0	35.7	خنزير غينيا
0.4	24.9	5.8	5.2	30.0	32.6	أرنب
-	12.5	3.6	10.8	39.8	32.8	جروزي
8.3	15.3	6.6	3.6	10.0	52.8	قرد منك

PC=Phosphatidyl choline      PEA=Phosphatidyl ethanolamine

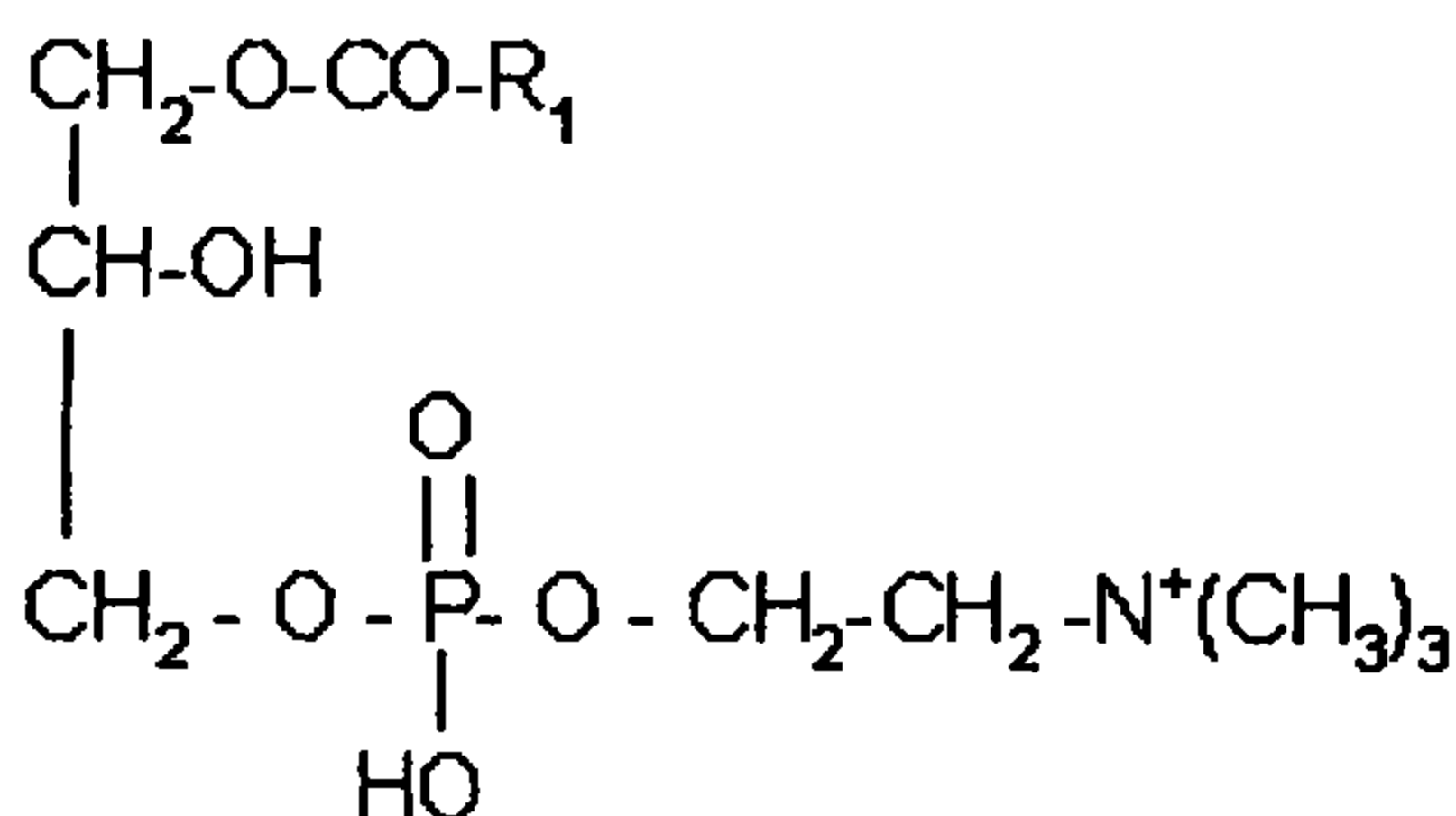
PS=phosphatidyl serine  
SM=SphingomyelinPI=Phosphatidyl inositol  
LP=Lysophospholipid

اسمر نتيجة الأكسدة الذاتية أو التحلل، يذوب في معظم المذيبات العضوية وغير ذائب في الأسيتون، عند ذوبانه في الماء يسبب تعكر الماء وتكوين محلول غروي الذي يمكن ترسيب بواسطة الأسيتون، لا يملك درجة انصهار ثابتة وتختلف قابلية الذوبان حسب طبيعة الأحماض الدهنية ووجود الشوائب، لا يذوب في الايثر عندما تكون الأحماض الدهنية مشبعة تماما، يوجد بكميات قليلة جدا في الحليب (جدول -12) إلا انه يتوزع توزيعا متجانسا بين الدهن والحليب الفرز وهو المسؤول عن الطعم اللذيذ في الحليب الخض وقد يعزى الطعم السمكي الذي يلاحظ في بداية مرحلة أكسدة الدهن في الزبد أو الحليب الكامل المجفف بسبب التحلل والأكسدة، تفاعل الليسيثين مع حامض الكبريتيك يسبب انفصال الكولين وتكوين حامض الفوسفاتيديك، وعند التسخين مع القلويات أو الأحماض المعدنية يحصل انفصال الكولين وتحلل حامض الفوسفاتيديك ليعطي حامض كلسيروفوسفوريك

وأحماض دهنية حرة، يتحلل بفعل بعض الإنزيمات مثل phospholipase A الذي يحلل الأحماض الدهنية في الموقع الثاني (بيتا) ليعطي لايزوليسيئين، إنزيم phospholipase B الذي يحلل كلسيريل فوسفوريل كولين من الليسيئين بينما إنزيم phospholipase C الذي يحلل كلسيريد ثنائي وفوسفوريل كولين الليسيئين أو فوسفوريل كولين من السفنجوميلين وأخيراً phospholipase D الذي يساعد على تحليل الكولين من الليسيئين تاركاً حامض الفوسفاتيديك.



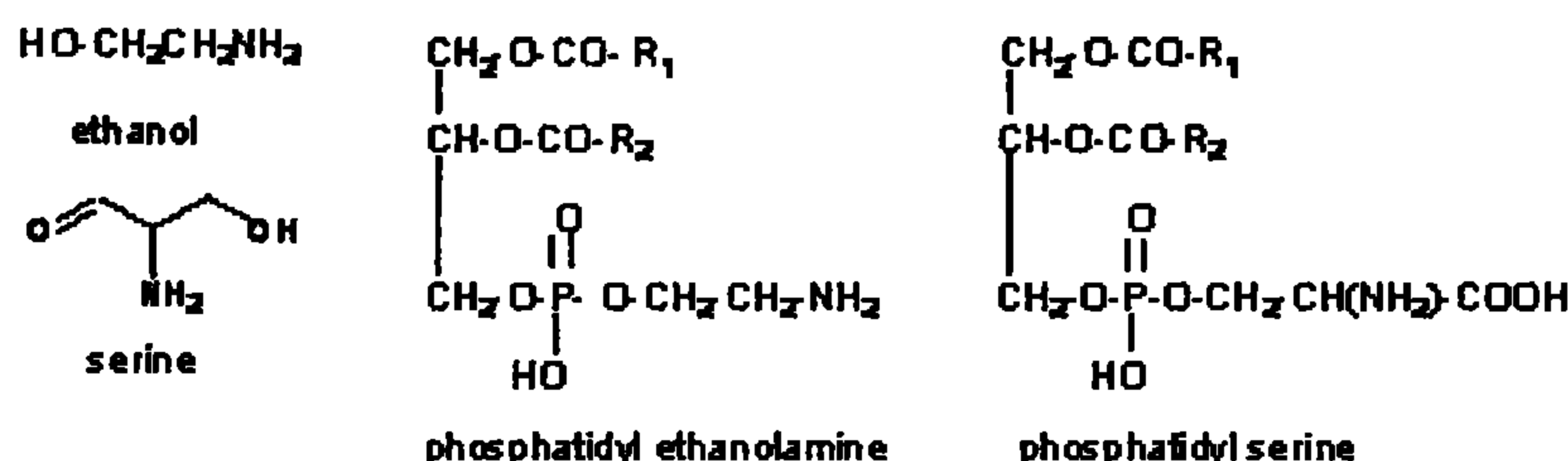
نقطة التعادل الكهربائي له 7.5 ويتحلل بالمحاليل الحامضية والقاعدية مما ينتج أحماض دهنية، كولين، كلسيرول، حامض الفوسفوريك، الرقم اليودي له مرتفع 100 أو أكثر بسبب ارتفاع محتوى الأحماض الدهنية غير المشبعة، يكون 40% من الفوسفوليبيدات الكلية الموجودة في الحليب وهو ذائب في الدهن والماء ويحتوي 34 – 57% من الأحماض الدهنية غير المشبعة ويختلف الليسيئين الحاوي الأحماض الدهنية الستياريك والاوليك عن الحاوي الأحماض الدهنية البامتيك والاوليك وعندما يتعرض للهواء يصبح داكن اللون بسبب تحويله إلى لايزوليسيئين بوجود إنزيم Lecithinase.



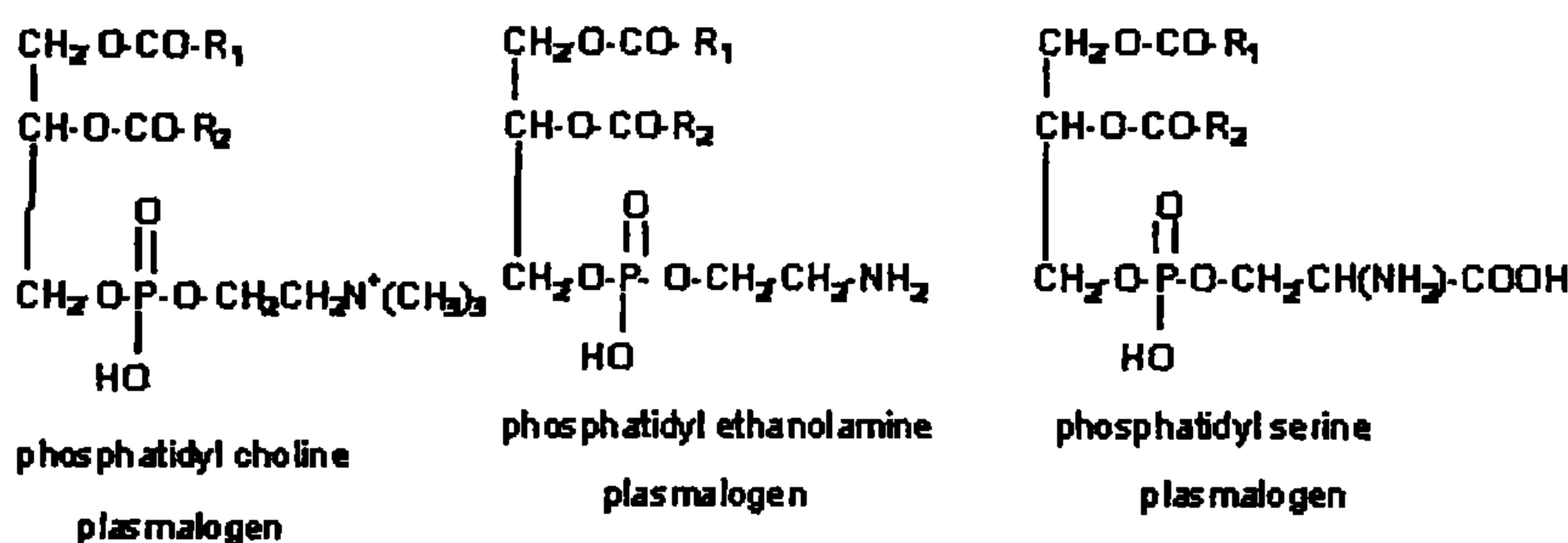
lysolecithin

2. السيفالينات Cephalins: يتألف من الايثانول أمين أو السيرين الذي تتاستر مع حامض الفوسفوريك إلا أن الفوسفاتيديل ايثانول أمين هو الجزء الشائع في الحليب بينما الفوسفاتيديل سيرين يقدر حوالي 20% من السيفالين و 2-4% من الفوسفاتيدات الكلية وهو يلعب دوراً مهماً في انخفاض وقت تخثر الدم لانه من المكونات الرئيسية في الدماغ، الأنسجة العصبية، العضلات القلبية، الكبد والخيامن كما تلعب دوراً مهماً من الناحية الغذائية بسبب وجود تركيز مرتفع من الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع وخاصة الأساسية منها ومن المحتمل أن يوجد في ارتباط مع أيونات المعادن المختلفة مما يجعل نقطة التعادل الكهربائي لها منخفضة وهي أكثر ثباتاً تجاه التحلل بسبب الاصرة بين الايثانول أمين من السيفالين والفوسفات من الليسيثين الحاوي رابطة كولين وفوسفات كما يكون أكثر ثباتاً من الليسيثين تجاه الأكسدة، له قابلية ذوبان تجاه المذيبات العضوية غير القطبية أكبر من الليسيثين إلا انه لا يذوب في الايثانول والميثانول، غير ذائب في الماء إلا انه محب للماء و يذوب في مذيبات الدهون ولا يذوب في الأسيتون ويكون سريع التأكسد بسبب وجود أحماض دهنية غير مشبعة ومن الصعب فصله وتنقيته لأن تفاعل diazomethane مع السيفالين وليس بالإمكان فصل المجموعة النتروجينية في الليسيثين وتكوين استرات المثلث الثنائية لحامض الفوسفوريك ويختلف السيفالين نتيجة وجود مجاميع مختلفة من الأحماض الدهنية، صفاته الفيزيائية تشبه الليسيثين ويمكن استخلاص الفوسفاتيديل ايثانول أمين من مخاليط الفوسفاتيديك بواسطة الكحول حيث يتحلل السيفالين عند الغليان مع القلويات والأحماض الدهنية المعدنية المخففة و lecithinase إلى lysocephalin ويحتوي السيفالين حامض دهني مشبع هو الستياريك وأحماض دهنية غير مشبعة هي الاوليك، اللينوليك والاركيدونيك ويختلف عن الليسيثين بسبب وجود قاعدة نتروجينية هي الايثانول أمين أو السيرين بدلا من الكولين الذي يكون أكثر حامضية من الليسيثين ويمكن أن يوجد بشكل أيون ثنائي القطبية يحمل شحنات موجبة وسالبة حيث أن الفوسفاتيديل ايثانول أمين يتحلل بواسطة حامض الكبريتيك تحت الظروف الباردة أو بواسطة الغليان مع القلويات ليعطي نفس المركبات الناتجة عن الليسيثين ماعدا الايثانول أمين اوالسيرين بدلا من الكولين وهو أكثر حموضة من الليسيثين بسبب مجاميع الامونيا الرباعية في الكولين ويحتوي 50-74% من الأحماض الأمينية غير المشبعة ونسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة في السيفالين أكثر من الليسيثين.

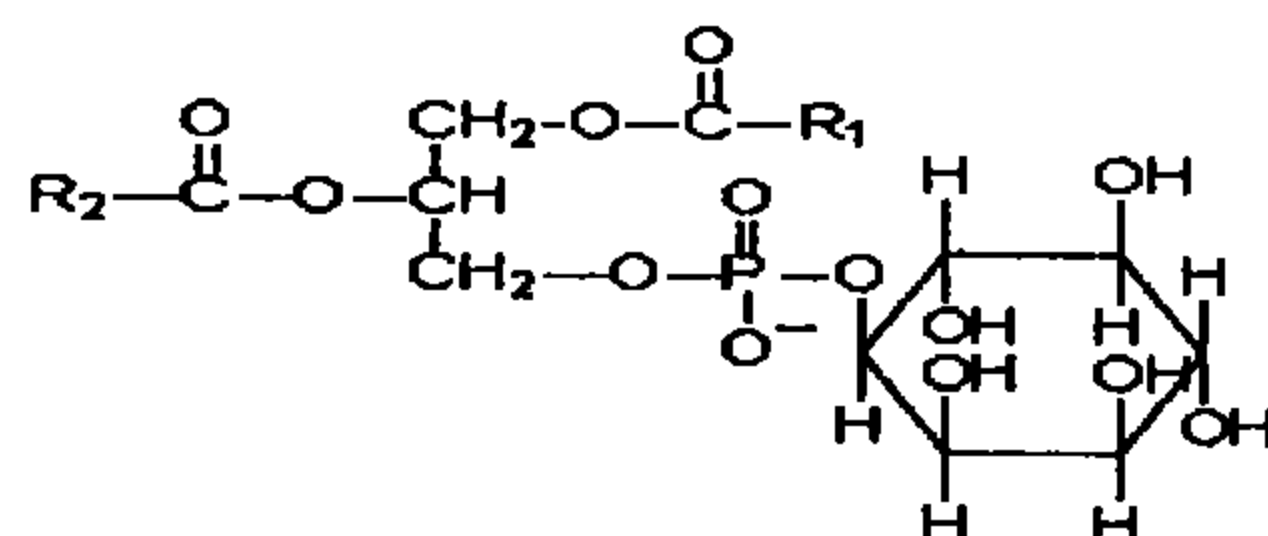
3. البلازمالوجينات Plasmalogens: هي المركبات الذي فيها الأحماض الدهنية في الموقع الطرفي من الكليسيرول يكون مستبدل بواسطة أثير غير مشبع بينما الموقع الثاني (بيتا) من الكليسيرول مؤسّر مع حامض دهني غير مشبع أما القاعدة تكون أما إيثانول أمين أو سيرين وتكون مجموعة الأثير غير مشبعة في الموقع الأول الناتج في



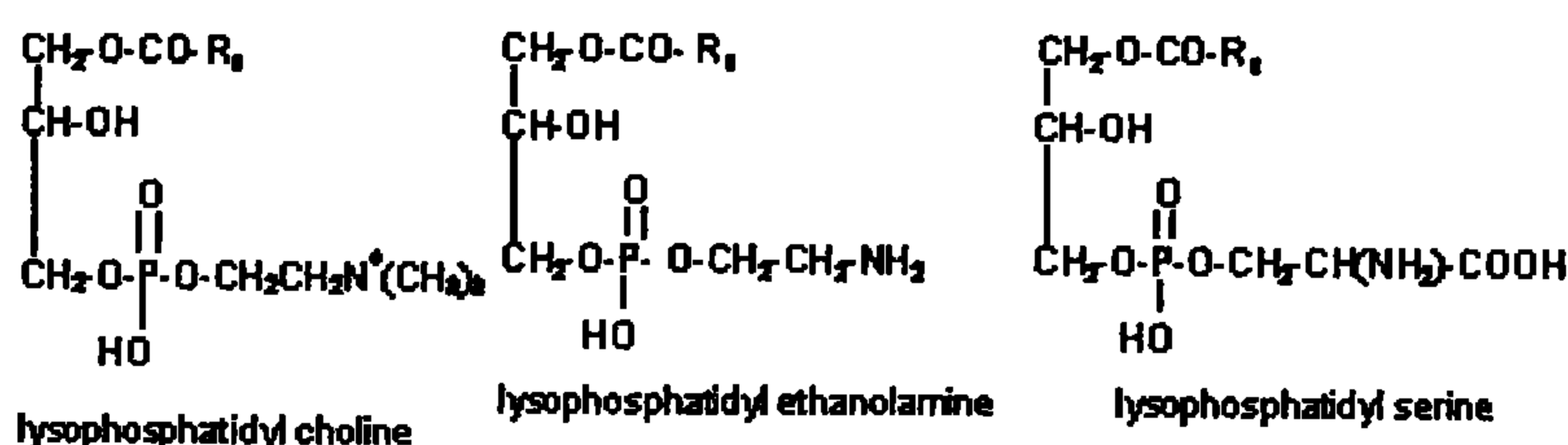
الايثر غير المشبع وهي مثل جزء قليل من الفوسفوليبيدات (جدول-12) فهي تنتج من التحلل المائي طول واحد من الالديهايدات الاليفاتية طويلة السلسلة حيث تتكون من الحامض الدهني، كليسيروفوسفات وقواعد نيتروجينية.



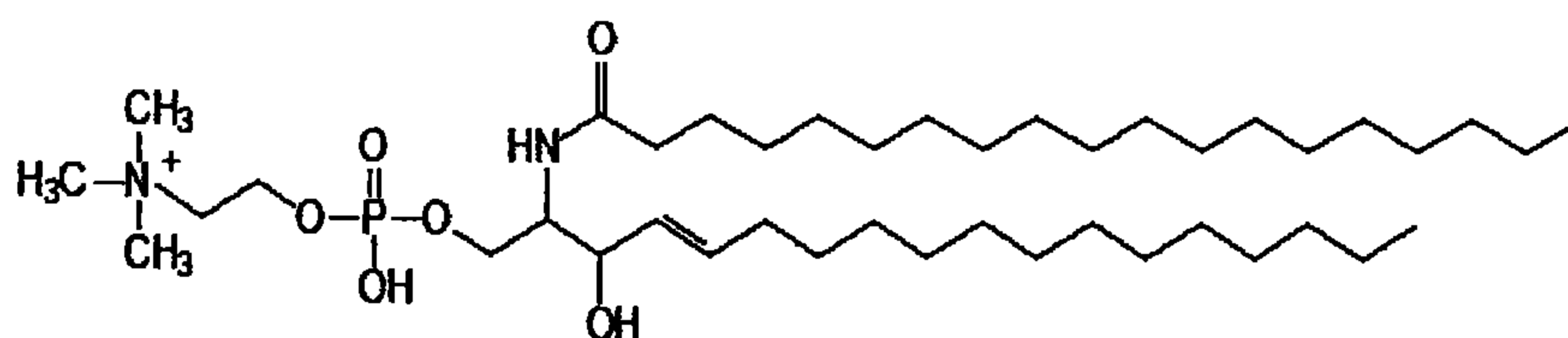
4. الفوسفاتيديل اينوسيتول Phosphatidyl Inositol: وهو يوجد بكميات قليلة جدا في الحليب والذي فيه مجموعة الاينوسيتول تتأسر مع حامض الفوسفوريك في الموقع الثالث في ذرة الكربون الثالثة من الكليسيرول وهو يوجد في معقد الفوسفوليبيدات مما يزيد من قابلية ذوبان الفوسفاتيديل إيثانول أمين ووجود الأحماض الدهنية غير المشبعة يزيد من حساسيتها للأكسدة.



5. الاليزوفوسفاتيديل ايثانول أمين أو كولين: وهي فوسفوكليسيرولات تملك مجموعة أسيل واحدة فقط في الموقع الأول من الكليسيرول ويوجد بتركيز منخفض في الحليب (جدول -12).



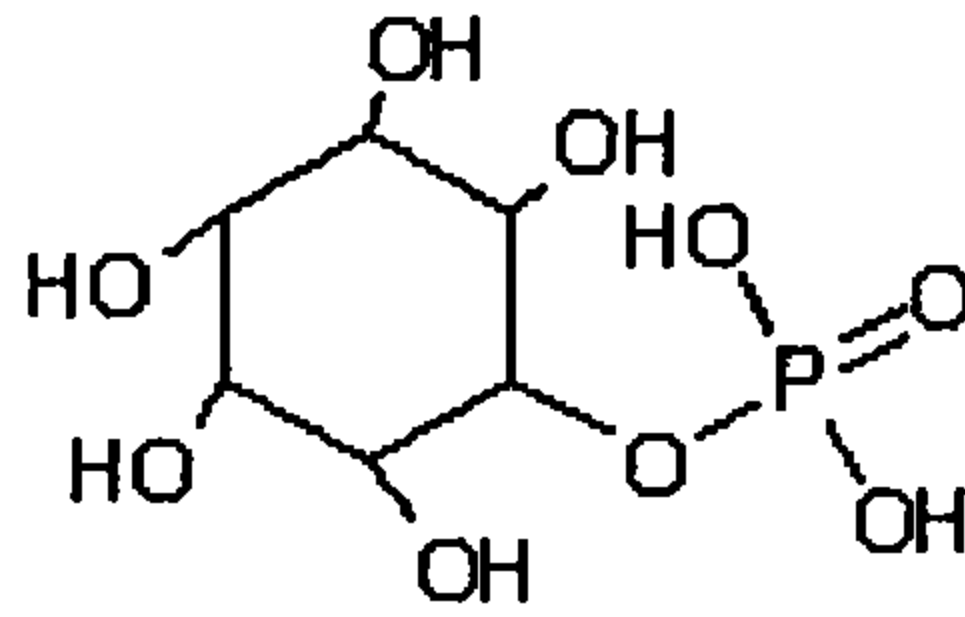
السفنجومييلينات **Sphingomyelins**: وهي استرات ثنائية حامض الفسفوريك مع كولين حيث أن الأحماض الدهنية ترتبط بواسطة رابطة اميد إلى المجموعة الأمينية للسفنجوسين ويحتوي حمض دهنية طويلة السلسلة غير المشبعة هي lignoceric acid, nervonic acid، التحلل المائي ينتج حمض دهنية طويلة السلسلة غير



المشبعة، حامض الفوسفوريك، كولين وسفنجوسين وهي خالية من الكليسيرول، تملك مجاميع حامضية وقاعدية وذو نقطة تعادل 7 وهو ثابت في الهواء، الرقم اليودي منخفض 30 بسبب انخفاض محتوى الأحماض الدهنية غير المشبعة، يذوب في البنزين، الاليثانول الساخن، لا يذوب في الماء، بل يذوب في مذيبات الدهون، قليل الذوبان في الايثر وتستعمل هذه الخاصية لفصله عن بقية الفوسفوليبيدات، أكثر ثبات من الليسيثين وأقل حامضية من السيفالين، تملك رابطة اميد الذي يمكن تمييزها عن الفوسفوليبيدات الأخرى

بواسطة الامتصاص في 6,2 أو 6,5 ميكرون بينما امتصاص الليسيثين والسيفالين في 8,5 ميكرون بسبب وجود مجموعة كربونيل استر الذي لا يوجد في السفنجومييلينات.

الفوسفوليبيدات الأخرى في الحليب: هناك عدد من الفوسفوليبيدات الموجودة في الحليب والذي لها وظائف معينة حيث يحتوي قسم منها على مكونات نيتروجينية مرتبطة مع مجموعة الفوسفات مثل مجموعة ميثيل ايثانول أمين  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$  أو ثنائي ميثيل ايثانول أمين  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3)_2$  أو اينوسيتول فوسفيت.



أو فوسفاتيد متعدد الكليرول



الأحماض الدهنية في الفوسفوليبيدات: لا توجد أحماض دهنية قصيرة السلسلة على الإطلاق في الفوسفوليبيدات بينما توجد نسبة عالية من الأحماض الدهنية طويلة السلسلة مع أكثر من 20 ذرة كربون حيث تحتوي أحماض دهنية غير مشبعة أكثر من الأحماض الدهنية المشبعة وخاصة الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع ومن الناحية الأخرى لا توجد فروقات في تركيب الأحماض الدهنية بين الفوسفوليبيدات في حليب الإنسان (جدول-13) والأبقار (جدول-14) إلا أنه هناك فروقات بين الفوسفوليبيدات الفردية في تركيب الأحماض الدهنية حيث أن السيفالين يحتوي 50-74% من الأحماض الدهنية غير المشبعة بينما الليسيثين يحتوي 34-57% إلا أن السفنجومييلين يحتوي فقط 5-27%، نسبة الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع في السيفالين مرتفعة مقارنة إلى الليسيثين إلا أن السفنجومييلين يملك تركيز مرتفع من



جدول (13) محتوى الأحماض الدهنية في الفوسفوليبيدات الفردية في حليب الإنسان (%) من المجموع الكلي).

CDS	CMS	SM	PEA	PC	حامض دهني
-	-	2.5	1.1	4.5	C14:0
16.2	13.6	22.5	8.5	33.7	C16:0
0.9	1.3	1.0	2.4	1.7	C16:1
8.7	6.9	8.1	29.1	23.0	C18:0
7.8	5.2	6.2	15.8	14.5	C18:1
-	-	0.5	17.7	15.6	C18:2
-	-	-	4.1	1.3	C18:3
2.8	3.8	0.5	-	-	C20:0
-	-	-	12.5	3.3	C20:4
12.5	17.3	1.5	-	-	C22:0
-	-	-	2.6	0.4	C22:6
3.4	3.9	27.2	-	-	C23:0
1.1	0.4	12.0	-	-	C23:1
20.1	31.9	13.0	-	-	C24:0
20.1	16.8	2.0	-	-	C24:1
1.7	0.3	-	-	-	C25:0
2.6	0.8	-	-	-	C25:1

PC=phosphatidyl choline  
ethanolamine

PEA=phosphatidyl

SM=sphingomyelin

CMH=ceramidemonohexose

CDH=ceramidedihexose

جدول (14) محتوى الأحماض الدهنية في الفوسفوليبيدات الفردية في حليب الأبقار (%) من المجموع الكلي).

G	SM	CDH	CMH	C	PEA	PC	FA
5.7	0.4	0.3	1.0	0.6	1.5	8.4	C14:0
25.6	7.8	7.7	9.3	7.2	11.7	36.4	C16:0
-	-	-	1.4	0.3	2.1	0.6	C16:1
10.9	1.6	3.3	13.7	1.1	10.5	11.1	C18:0
10.3	0.2	1.3	12.2	0.3	46.7	25.7	C18:1
-	0.2	0.2	2.0	0.2	12.4	5.3	C18:2
-	-	-	-	-	3.4	1.1	C18:3
0.9	0.6	1.1	0.9	0.3	-	-	C20:0
-	-	-	-	-	0.9	0.7	C20:4
16.7	20.7	24.9	17.0	17.9	-	-	C22:0
-	-	-	-	-	-	-	C22:6
16.0	30.4	29.5	22.0	38.1	-	-	C23:0
-	5.0	6.6	3.4	-	-	-	C23:1
12.2	22.8	16.5	9.9	29.5	-	-	C24:0
1.6	4.0	3.7	2.1	0.2	-	-	C24:1
-	1.6	0.7	-	1.8	-	-	25:0
-	1.6	1.4	-	-	-	-	C25:1

PC=phosphatidyl choline , PEA=phosphatidyl ethanolamine C=ceramide, CMH-ceramide monohexose, G=gangliosides

CDH=ceramide dihexose, SM=sphingomyelin

الأحماض الدهنية المشبعة طويلة السلسلة، تركيب الأحماض الدهنية للفوسفوليبيدات ككل أو فردية يختلف عن دهن الحليب حيث لا توجد أحماض دهنية قصيرة السلسلة من ذرات الكربون 4 لغاية 10، لوحظ وجود أحماض دهنية غير مشبعة في الموقع ألفا، بيتا في كلسيروفوسفوليبيدات الحليب وهذا عكس ما موجود في المصادر الحيوانية الأخرى الذي غالبا ما تحتوي أحماض دهنية غير المشبعة في الموقع ألفا أو بيتا وجود أحماض دهنية غير مشبعة في الموقع بيتا، تعتبر الأحماض الدهنية غير المشبعة في

الفوسفوليبيدات أكثر عرضة للأكسدة ويمكن توضيح توزيع الأحماض الدهنية في الموقع الأول والثالث من الكليسيرو فوسفوليبيدات في حليب الأبقار والإنسان (جدول-15).

**فصل وتقدير الفوسفوليبيدات:** يعتمد فصل وتقدير وتقسيم الفوسفوليبيدات على طريقة استخلاص المذيب حيث يتم فصل الفوسفوليبيدات من غلاف حبيبة الدهن كالاتي:

فرز الحليب الخام الطازج بدرجة حرارة منخفضة ثم غسل القشقة مرات عديدة بواسطة ماء مقطر بارد ثم خض القشقة المغسولة إلى زيد أو استخلاص الدهن من القشقة بواسطة الكحول والايثر حيث تترسب الفوسفوليبيدات من المستخلص المركز عند معاملته مع الأسيتون حيث يحصل ذوبان كامل للكليسيريدات الثلاثية والفوسفوليبيدات في الايثر بينما يختلف ذوبانها في الأسيتون وأخيراً تستعمل طريقة الكروماتوغرافيا العمودي باستعمال حامض الساليسيليك، هناك طرق فصل محدودة للفوسفوليبيدات الذي تذوب في الايثر وعدية الذوبان في الأسيتون حيث تتضمن السفنجوميلين السيربروسيدات حيث يجري فصل الفوسفوليبيدات من الدهون على أساس الإذابة في المذيبات العضوية كالاثير، الأسيتون، الايثانول حيث يكون السفنجوميلين السيربروسيدات غير ذائبة في الايثر والأسيتون بينما السيفالين والليسيثين ذائبة في الايثر وتوجد في المستخلص الايثيري ثم يتم تبخير الايثر ثم معاملة الراسب الدهني بالأسيتون الذي يذيب الدهن تاركاً الليسيثين والسيفالين كراسب غير ذائب ويمكن فصل الليسيثين عن السيفالين بواسطة الايثانول حيث يكون الليسيثين ذائب بينما السيفالين غير ذائب أو يمكن استخلاص الدهن بطريقة روز- كوتلب حيث يتم تبخر الايثر ثم إضافة نترات المغنيسيوم لمنع فقد الفسفور أثناء الحرق ثم تقدير الفسفور بطريقة ضوئية ثم يحول الفسفور إلى فوسفوليبيدات.

$$\text{وزن الفوسفوليبيدات} = \text{وزن الفسفور} \times 25.94$$

جدول (15) توزيع الأحماض الدهنية في الموقع الأول والثالث من الفوسفاتيديل كولين وإيثانول أمين في حليب الأبقار والإنسان.

الإنسان				الأبقار				
فوسفاتيديل ايثانول أمين		فوسفاتيديل كولين		فوسفاتيديل ايثانول أمين		فوسفاتيديل كولين		
م-3	م-1	م-3	م-1	م-3	م-1	م-3	م-1	
1.0	8.2	4.9	3.4	1.3	1.9	10.8	5.6	C14:0
8.2	3.3	32.3	32.2	4.7	19.7	30.6	41.6	C16:0
3.3	1.3	2.2	1.5	5.2	1.2	1.2	0.6	C16:0
1.3	15.3	2.1	43.9	1.3	19.0	2.4	17.5	C18:0
15.3	30.2	13.7	14.3	47.8	45.8	27.8	20.3	C18:1
30.2	5.1	30.9	2.7	21.4	5.9	9.2	2.7	C18:2
5.1	-	2.0	-	4.5	1.1	1.8	0.8	C18:3
5.4	-	3.9	-	2.2	0.2	1.6	-	C20:3
20.9	-	6.6	-	3.0	0.2	1.2	0.2	C20:4
5.2	-	0.8	-	-	-	-	-	C22:6

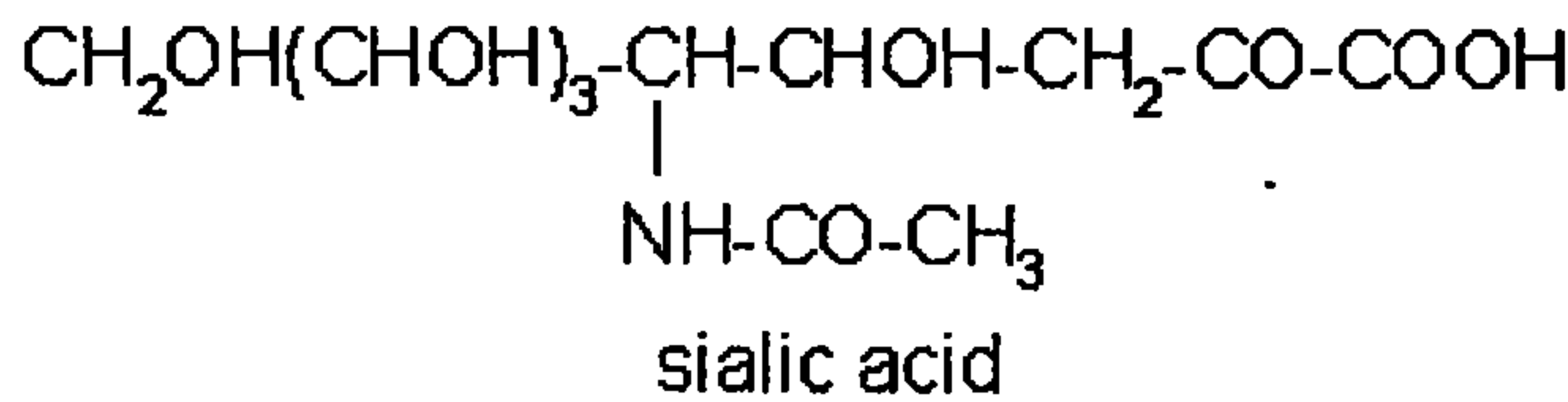
## 2. اللبيدات السكرية

أ) كانكليوسيدات Gangliosides: هي لبيدات تحتوي كربوهيدرات تتكون من حامض السياليك، هكسوز أمين، هكسوزات، الأحماض الدهنية، قاعدة سفنجوسينية وهناك monosialogangliosides, disialogangliosides, trisialogangliosides وهي لبيدات منخفضة الوزن الجزيئي مع مركبات سكرية متجانسة أو لبيدات مرتفعة الوزن الجزيئي وبسبب التباين هو وجود السكريات وهي تحتوي واحد أو أكثر من حامض السياليك لكل جزيئة وهي تدخل في تركيب الخلايا العصبية، أطلق عليها تعبير standin للبيدات مرتفعة الوزن الجزيئي الذي تكون خالية من حامض السياليك أو تعبير mucolipid وهي مركبات معقدة موجودة بكميات قليلة جدا في الحليب من 6-7، 4 ملي مول حامض سياليك غم بروتين، تحتوي حامض السياليك يتراوح من 1-5 جزيئات جزيئة من الكانكليوسيدات وهي تلك مجاميع قطبية كبيرة وتتألف من عدد من الوحدات السكرية أي واحد أو أكثر من السكريات الطرفية هو N-acetyl-sialic acid الذي يملك شحنات سالبة في أس

هيدروجيني 7 كما يوجد في السلاسل الجانبية من السكريات المتعددة للبروتينات السكرية في غلاف حبيبة الدهن وهي تتضمن ثلاث أجناس هي:

وتتكون الكانكليوسيدات من:

أ. حامض السيلاليك: مركب ناتج عن تكثيف حامض البيروفيك مع N-acylmannosamine ويسمى Neuraminic acid وهو ذو وزن جزيئي  $C_9H_{17}O_8N$  أو يحصل ارتباط D-galactose مباشرة إلى حامض السيلاليك في الكانكليوسيدات ومصدر حامض السيلاليك في اللبائن هو phoshoenolpyruvate و N-acyl-D-mannosamine يحفز التخليق الحيوي بواسطة kinase وإنزيم التكثيف وإنزيم إزالة الفسفور أو يحفز بواسطة التكثيف مع cytidine triphosphate (CTP)



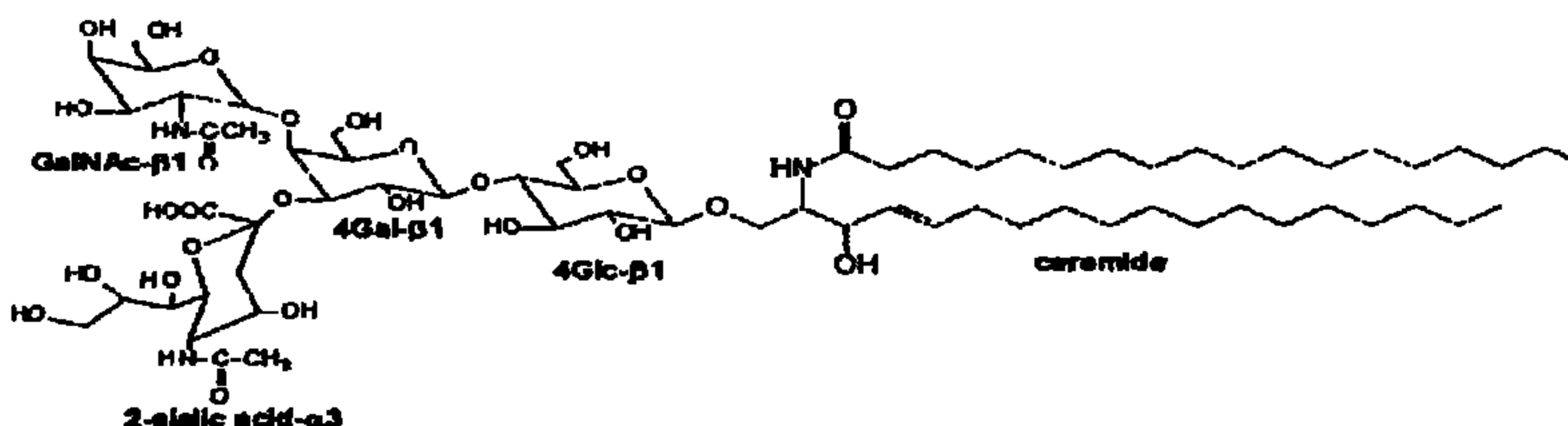
ب. الهكسوزات والهكسوزات أمين hexosamines و hexoses: معظم الكانكليوسيدات تحتوي هكسوز أمين في كانكليوسيدات الدماغ الذي تحتوي D-galactosamine الذي يوجد بشكل مستقل ويمكن وجود الكالاكتور والكلوكوز فقط في الكانكليوسيدات.

ج. الأحماض الدهنية: الأحماض الدهنية الأساسية في الكانكليوسيدات الدماغية هي حامض الستياريك الذي يتكون من 80-90% من الأحماض الدهنية الكلية في كانكليوسيدات الدماغ ويمكن وجود lignoceric acid الذي يشكل 75% من كانكليوسيدات الخيل بينما حامض nervonic acid في كانكليوسيدات الكلاب وكذلك حامض behenic acid.

د. السفنجوسين.



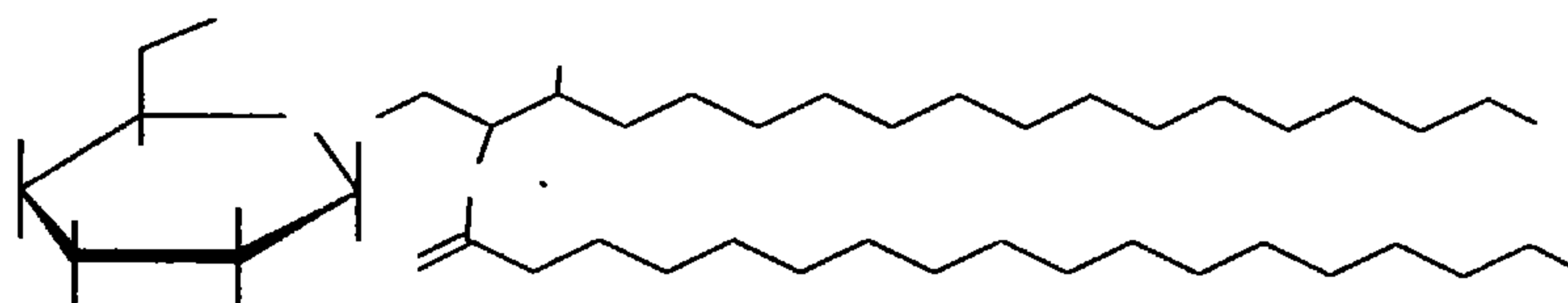
### Sphingosine



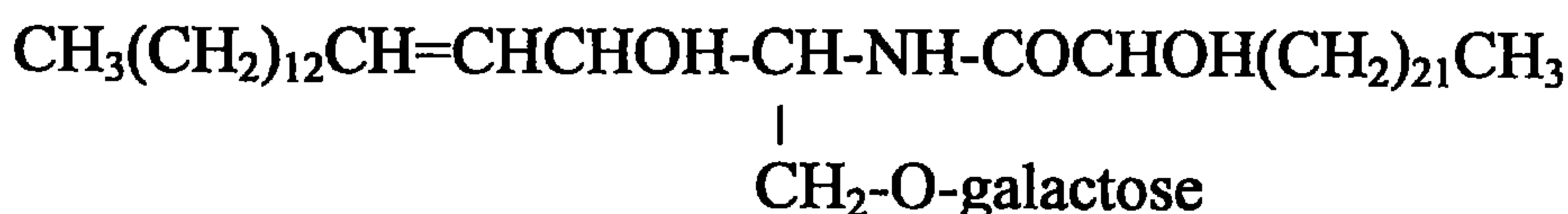
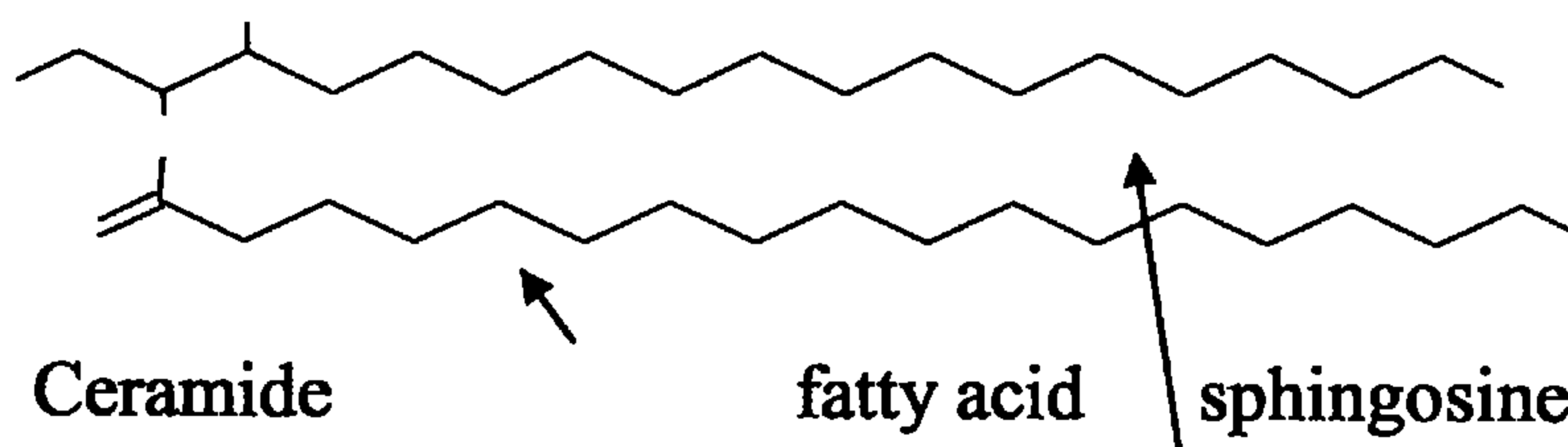
### G<sub>MT</sub>-Ganglioside

(ب) السفنجوليبيدات السكرية Glycosphingolipid: تعود إلى صنف الفوسفوسفنجوليبيدات والذي تتألف من ارتباط سفنجوسين مع حامض دهني كالاكتوز، 40% من السيربروسيدات الكلية في الحليب تحدث بشكل كلايكوسيرمايد، 60% بشكل لاكتوسيرمايد، تحتوي حبيبة الدهن 70% من السيربروسيدات وهي تقدر 2% من الفوسفوليبيدات وتركيبها الكيميائي له علاقة مع السفنجوميلين، أي إنها لا تحتوي فسفور وغير مشحونة، حيث تستبدل مجموعة الفوسفاتيديل كولين للسفنجوميلين بواسطة سكر سداسي أحادي غالبا ما يكون كالاكتوز بواسطة رابطة كلوكوسيدية، الأحماض الدهنية الموجودة في السيربروسيدات تلك ذرات كربون من 22-26 الذي غالبا ما تكون حاوية اصرة مزدوجة أو مجموعة هيدروكسيل في الموقع ألفا، تصنف مع الفوسفوليبيدات مع إنها لا تلك فسفور لأنها تلك نفس صفات الفوسفوليبيدات، تلك نسبة عالية من الأحماض الدهنية طويلة السلسلة، وتلك قاعدة قوية عضوية، لا تذوب في الايثر والايثر البترولي إلا إنها تذوب في الكحول الساخن وحامض الخليك، ويتحلل بالسوائل والمحاليل الكحولية الحامضية إلى مكوناته الرئيسية، لا يملك شحنات كهربائية لأن المجاميع القطبية تكون متعادلة، ومحتواه في غلاف حبيبة الدهن 80 ملغم\100 غم من حبيبات الدهن و 0.4 ملغم\م<sup>2</sup> مساحة سطحية لحبيبة الدهن وبشكل 3% من الغلاف الكلي و 3.5 ملي مول\100 ملغم بروتين في غلاف حبيبة الدهن.



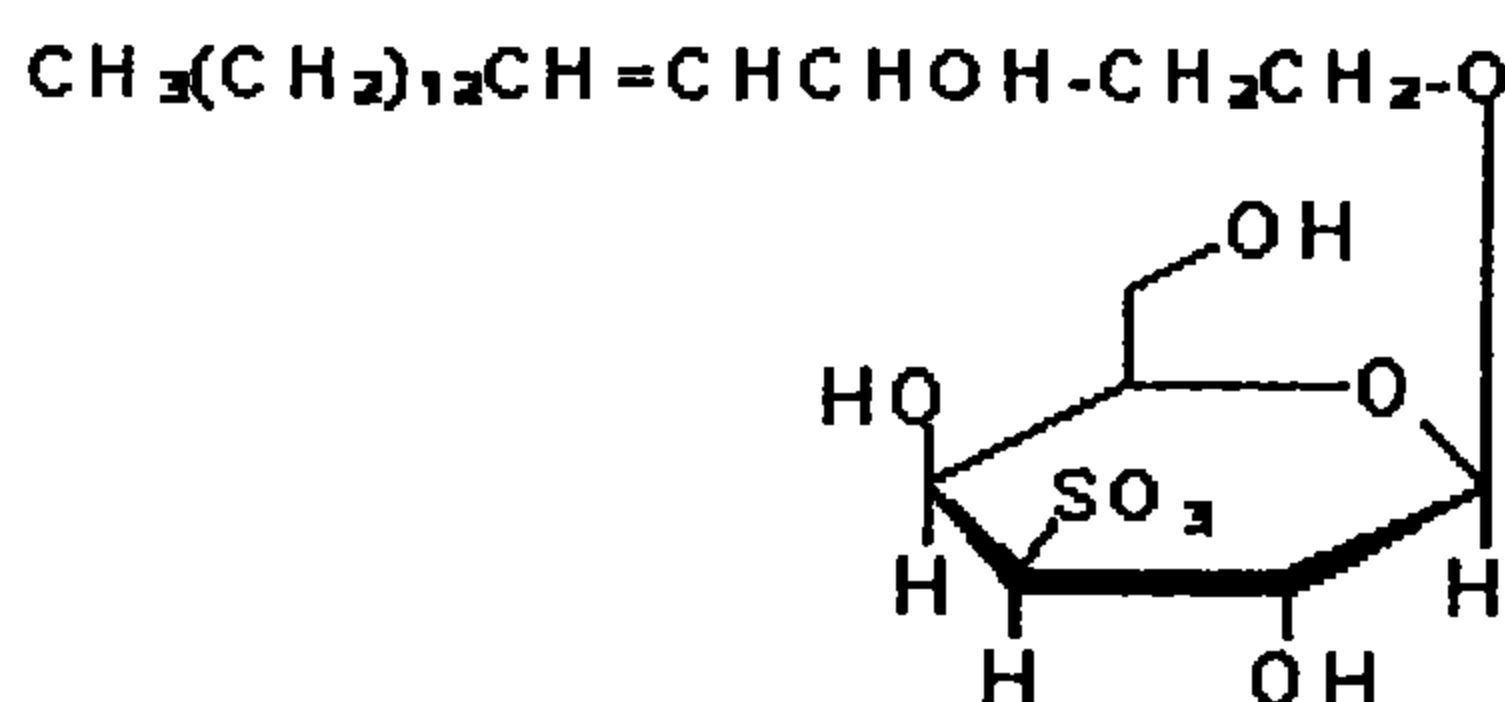


Glucosylceramide



Galactosyl ceramide

(ج) اللبيدات الكبريتية **Sulpholipids**: تنتمي إلى صنف الفوسفوسفنجوميالينات وهي سيربروسيدات الذي فيها الكالاكتور يرتبط الى كبريت وهي مثل مجموعة فرعية من السفنجوليبيدات الكبريتية.



Sulphogalactosyl ceramide

**ثالثا: اللبيدات المشتقة Derived lipids** وهي لبيدات مشتقة من اللبيدات البسيطة والمركبة الذي عند التحلل المائي لها تعطي أحماض دهنية مشبعة وغير مشبعة، كلسيرول، ستيرولات كحولات، الديهايدات، كيتونات، ويعبر عنها باللبيدات المتعادلة أو غير القطبية، معظمها تلك حامض فسفوريك بشكل رابطة استر مع كحول نتروجيني أو

غير نتروجيني تعرف كلسيروفوسفاتيدات أو وجود سفنجوسين تعرف سفنجوفوسفاتيدات أو لبيدات خالية من الفسفور وهي مشتقات سفنجوسين الذي يملك حامض دهني طويل السلسلة مع سكر سداسي مع كربوهيدرات تعرف اللبيدات السكرية أو حامض دهني مع كبريتات تعرف اللبيدات الكبريتية أو حامض دهني مع سكر سداسي أميني أو سكر بشكل معقد يعرف اللبيدات البروتينية، وهي مواد متصبنة أو غير متصبنة.

1. المواد غير المتصبنة: هي تلك المواد الذي توجد في اللبيدات الاعتيادية والذي لا يمكن تصبئها بالقلوي إلا إنها ذائبة في الايثر والايثر البترولي لأن الصابون لا يكون ذائب بالايثر ويمكن فصلها من خليط الدهن بواسطة الاستخلاص مع المذيبات العضوية بعد التصبن للدهن وهي تتضمن الكيتونات، الهيدروكربونات، الكحولات، الستيرويدات ومنها الكولسترول والفيتامينات الذائبة في الدهن والكاروتينويدات، أساس تقديرها في دهن الحليب هو تحليل وزن كمية من الدهن في زيادة من قاعدة كحولية 0.05ع ثم الغليان لمدة ساعة وتحت تلك الظروف تتحلل الكلسيريدات الثلاثية ومواد الاستر الأخرى الى أملاح الأحماض الدهنية والكلسيرول وكمية قليلة من مركبات الاستر الأخرى ثم يخفف المحلول الصابوني في الماء ويستخلص عدة مرات تحت ظروف معينة بواسطة الايثر الايثيلي ثم يغسل مستخلص الايثر لإزالة المواد غير المتصبنة ثم يبخر ومن ثم يجفف الى وزن ثابت، الراسب الجاف يمثل المواد غير المتصبنة في دهن الحليب وتتراوح كميتها من 0,3-0,45% من الوزن الكلي لدهن الحليب.

2. المواد المتصبنة: هي تلك المكونات الذي توجد في اللبيدات الاعتيادية والذي تتصبن بالقلوي والذي لا تذوب بالايثر لأن الصابون لا يذوب بالايثر وهي تتضمن الأحماض الدهنية الحرة، الكلسيريدات، الكلسيريدات الحامضية والكيتونية والهيدروكسيلية واللاكتونات والمركبات الفسفورية أو الكبريتية.

أو يمكن تصنيف اللبيدات الى:

1. اللبيدات الرئيسية مثل الكلسيريدات والفوسفوليبيدات.
2. اللبيدات الثانوية في الحليب: توجد في الحليب العديد من اللبيدات والمركبات الذائبة في الدهن بتركيز منخفضة جدا وهي تتضمن العديد من المركبات ذات الأهمية الفسيولوجية للرضيع هي الهرمونات والفيتامينات بالإضافة الى بعض المواد الذي

تعزى الى الطعم والصفات الحسية في الحليب ومنتجاته بالإضافة الى بعض المواد الذائبة في الدهن الغريبة المختلفة مثل ثنائي الفينيل،<sup>48</sup> ومن تلك المكونات هي:

1. الكليسيروليبيدات **glycerolipids**: توجد في الحليب بعض اصناف اللبيدات البسيطة مثل كليسرول الاسيل الثلاثي الحاوي حامض الخليك الذي يمكن فصله من الاحماض الدهنية طويلة السلسلة والذي توجد بكميات قليلة جدا في حليب الابقار، الاغنام والماعز وكليسرولات الاسيل الثلاثية تحتوي احماض دهنية هيدروكسيلية الذي يمثل 0,16% من اللبيدات الكلية في حليب الابقار والذي يمكن عزها بشكل مشتقات حامض بيروفيك - ثنائي نيتروفينيل هايدروزون لتمييز مكونات الاحماض الدهنية كما تحتوي احماض كيتونية من نوع بيتا الذي يمكن الحصول عليها من دهن الزبد بتركيز 0,045% من اللبيدات الكلية بالإضافة الى ذلك هناك الاسيل **alkyldiacyl glycerol** الموجودة في اللبيدات المتعادلة في دهن حليب الام 0,1% والابقار 0,01% والاغنام 0,02% مع كميات قليلة جدا من **2-O-methoxy** الذي يماثل الفوسفوليبيدات كما توجد نفس المركبات في حليب الماعز والخنزير ولحد بكميات كبيرة في اللبأ أكثر من متوسط ونهاية مرحلة الحلب، فأن **alk-1-enyldiacylglycerol** أو بلازمالوجينات متعادلة تشكل 0,015% من اللبيدات الكلية في دهن حليب الابقار والديهايدات مشتقة منها تحتوي نسبة مرتفعة من الاحماض الدهنية المتفرعة 30%.

2. الهرمونات الستيرويدية والستيروولات: يشكل الكوليستيرول 95% من المركبات الستيروولية في الحليب الا ان كميات قليلة من الستيروولات الاخرى موجودة في دهن حليب الابقار مثل  $\beta$ -sitosterol, lanosterol, dihydrolanosterol,  $\Delta^4$ -cholesten-3-one,  $\Delta^{3,5}$ -cholestadiene-7-one, 7-dehydrocholesterol بينما  $\Delta^5$ -avenasterol, stigmasterol, ايضا يمكن وجودها في الحليب ونفس الستيروولات موجودة في دهن حليب الجاموس ويحتوي حليب الأم فايستوستيروولات بالإضافة الى الكوليستيرول الا ان هناك تراكيز نسبية تعتمد على طبيعة الغذاء ومرحلة الحلب وهناك العديد من الهرمونات الستيرويدية مثل البروجستيرون، oestrogens, corticosteroids يمكن وجودها في الحليب بعضها مهم فسيولوجيا للرضيع.

3. الهيدروكربونات: يحتوي الحليب على السكوالين والكاروتين كمكونات ثانوية لدهن الحليب وتوزيعها بين الحبيبات الدهنية وغلافها فالكاروتين يقع بصورة رئيسية

في قطيرات الدهن وكميات قليلة جدا من C17:0-C4:0 بالإضافة الى الهيدروكربونات الزوجية والاعتيادية والمتفرعة من سلاسل 1-cyclohexyl للهيدروكربونات الذي امكن كشفها في دهن حليب الابقار بالإضافة الى pristane, phytane, مثل phyt-1-ene, phyt-2-ene, neophytadiene والعديد من المركبات ذات العلاقة، هناك العديد من الهيدروكربونات الذي توجد في الحليب بكميات قليلة ومنها الكاروتينويدات، مثل نوع بسيط من اللبيدات وهي تحدث بشكل سلاسل مستقيمة، متفرعة قد تكون مشبعة أو غير مشبعة ذات أطوال تختلف وهي تتضمن:

أ. البارافينات المشبعة الاعتيادية: أي مستقيمة السلسلة الذي ملك صيغة تركيبية  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$  حيث أن n من 6 لغاية 36 أو أكثر من ذرات الكربون (جدول -16).

جدول (16) بعض الهيدروكربونات

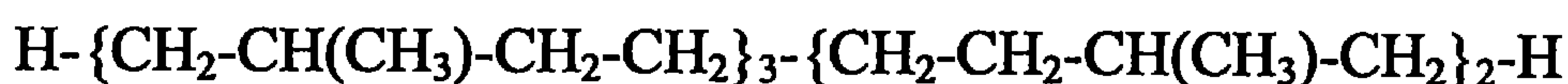
الصيغة الجزئية	بارافين اعتيادي	ISO PARAFFIN	ANTEISO
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Decane	2-methyl nonane	3-methyl nonane
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Dodecane	2-methyl undecane	3-methyl undecane
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Tetradecane	2-methyl tridecane	3-methyl tridecane
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Hexadecane	2-methyl pentadecane	3-methyl pentadecane
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Heptadecane	2-methylhexadecane	3-methyl hexa decane
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Octadecane	2-methyl heptadecane	3-methyl hepta decane
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	Eicosane	2-methylnpradecane	32-methyl nonadecane
C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	Heneicosane	2-methyl eicosane	3-methyl eicosane
C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	Doeicosane	2-methyl heneicosane	3-methyl heneicosane
C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	Tetracosane	2-methyl tricosane	3-methyl tricosane
C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	Pentacosane	2-methyltetracosane	3-methyl tetracosane
C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	Hexacosane	2-methyl pentacosane	3-methyl pentacosane
C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	Octacosane	2-methyl heptacosane	3-methyl heptacosane
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	triacontane	2-methyl nonacontane	3-methyl nonacontane
C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	Dotriacontane	2.methyl hentriacontane	3-methyl hentriacontane
C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	Tetra triacontane	2-methyltritriacontane	3-methyltritriacontane
C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	Hexatri acontane	2-methylpentatriacontan	3-methylpentatri acontane

ب. البارافينات أحادية السلسلة المتفرعة: وتحدث في نوعين هما إما iso ذات صيغة تركيبية  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_3$  حيث أن n من 4 إلى 32 ذرة كربون أو أكثر أو anteisi وهي ذات صيغة تركيبية  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_3$  حيث أن n من 3 لغاية 34 ذرة كربون أو أكثر (جدول-16).  
ج. البارافينات متعددة التفرع ومنها:

1. **Farnesane** ذو صيغة جزيئية  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$  أو ما يسمى 2,6,10-trimethyl dodecane ذات صيغة تركيبية  $\text{H-}\{\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\}_3\text{-H}$ .
2. **Pristane**: ذات صيغة جزيئية  $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$  أو ما يسمى 2,6,10,14-tetra methyl pentadecane وهي ذات صيغة تركيبية



3. **phytane**: ذو صيغة جزيئية  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  أو ما يسمى 2,6,10,14-tetra methyl decane وهي ذات صيغة تركيبية  $\text{H-}\{\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\}_4\text{-H}$ .
4. **Squalene**: أو ما تسمى 2,6,10,15,19,23-hexamethyl tetra cosane وذات صيغة تركيبية



وهي من المركبات غير المتصبنة في دهن الحليب وهو سائل زيتي يقدر 7 ملغم/100 غم دهن وهو مركب وسطي في تركيب الكلسترول ويتكون من تربين ثلاثي.

5. **الفيتامينات الذائبة بالدهن**: هناك العديد من الفيتامينات الذائبة في الدهن هي K, E, D, A, في الحليب وهي ذات أهمية تغذوية مهمة للرضيع ويمكن ملاحظة التركيب الكيميائي لها في حليب الاجناس المختلفة (جدول -17) وفيتامين D ذات

جدول (17) محتوى الفيتامينات في حليب الأجناس المختلفة.

الجنس	VIT.A	VIT.D	VIT.E	الجنس	VIT.A	VIT.D	VIT.E
أبقار	410	25	1	إنسان	750	50	3
ماعز	700	23	<1	فأر	144	5	3

طبيعة فعالة فسيولوجيا في حليب الام وخاصة 2-hydroxy vitaminD الذي يشكل 75% من فعالية الفيتامين  $D_2, D_3$  مقارنة مع بقية الحيوانات الاخرى ولا توجد كبريتات فيتامين D او لا تملك أي نشاط حيوي وهناك اشكال مختلفة من فيتامين E في الحليب ففي حليب الابقار فان الفا توكوفيرول هو المكون الرئيسي وكاما - توكوفيرول يوجد بكمية قليلة ويحتوي حليب الام كميات قليلة من بيتا، كاما وسكما توكوفيرولات بالاضافة الى الفا - توكوفيرول.

6. البروستاغلاندينات: يحتوي حليب الانسان على بروستاغلاندينات E, F بتركيز 100 ضعف اكثر من بلازما الشباب كما يمكن وجود  $A_1$  ويوجد البروستاغلاندين F في حليب الابقار والماعز وهي تستعيد فعاليتها الحيوية خلال الخزن والتصنيع، هناك العديد منها في الحليب وهي مجموعة من المركبات الذي تتضمن مشتقات الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية أو الكيتونية وهي خماسية الحلقة لذرات الكربون 20 ولا يعرف فيما اذا كان لها دور فسيولوجي وتلف نشاطها الحيوي خلال الخزن وعمليات التصنيع ويحتوي حليب الام على بروستاغلاندينات E, F بتركيز يصل 100 ضعف مقارنة مع بلازما الانسان وهذا ما يجعلها ذات وظيفة فسيولوجية مثل حركة الامعاء وهي تتركب بواسطة تكوين مركبات حلقة من مركز سلسلة الكربون للأحماض الدهنية غير المشبعة الأساسية الذي تملك 20 ذرة كربون مثل اركيدونيك لتكوين حلقة خماسية حلقة، لذلك فان الأحماض الدهنية الأساسية تلعب دوراً مهماً في تكوين البروستاغلاندينات وهي مركبات حامضية تذوب في الدهن وهي المركبات المشتقة من حامض البروستانويك مع واحد أو اكثر من الأواصر المزدوجة (الشكل-2) وهي تتضمن ستة سلاسل مختلفة (جدول-18).

7. الكارنتين وكارنتينات الاسيل **caritine & acylcarnitnes**: الكارنتين هو عامل مرافق رئيسي لأكسدة الاحماض الدهنية في الانسجة الحيوانية والذي يفرز الى حليب المجترات وهو يوجد اما بشكل مؤستر مثل كارنتين الخلات او بشكل حر ويحتوي حليب الانسان كميات قليلة منه بعضها مؤسطل بواسطة الخلات واحماض



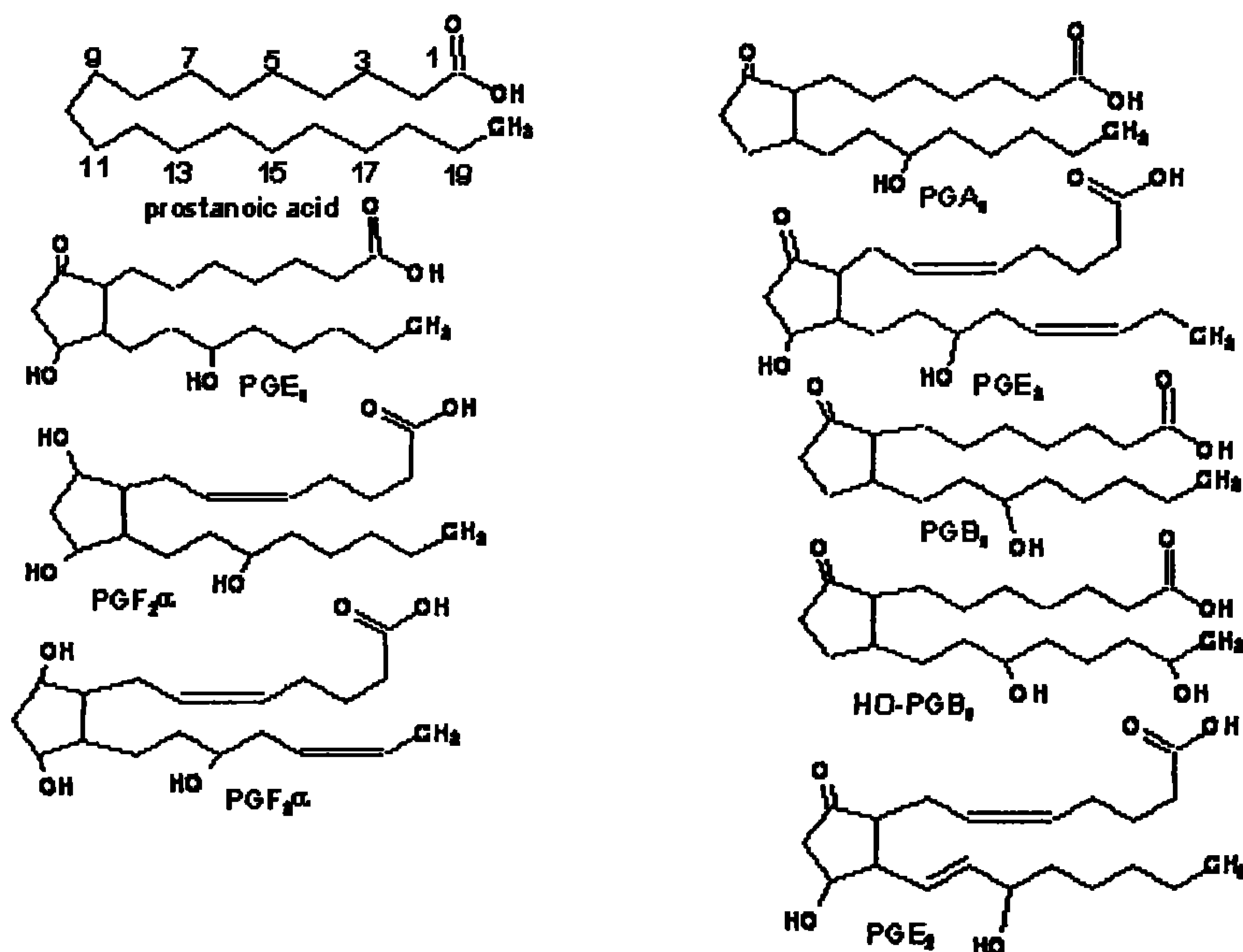
دهنية طويلة السلسلة وفي حليب الانسان والفأر فان نسبة كبيرة منه لازمة للرضيع لسد متطلبات الرضيع بشكل انزيات لتخليق الاحماض الدهنية واهميته الغذائية غير معروفة.

8. مركبات الطعم: المركبات الاليفاتية مسؤولة عن الطعم والاستساغة للحليب ومنتجات الالبان وهناك العديد من المركبات الذي تكون مسؤولة عن الطعم في الحليب المشتقة كيميائيا أو كيموحيويا من لبيدات الحليب بواسطة التحلل المائي لمكونات دهن الحليب وعندما توجد في مستويات اعتيادية فأنها تعطي الطعوم المرغوبة الا انها تتغير نسبتها وتزداد في التركيز مما تعطي الطعوم غير المرغوبة ومن المركبات المسؤولة عن الطعوم غير المرغوبة هي الناتجة عن التزنخ التأكسدي او التلف الحيوي خلال الخزن غير المناسب واكسدة كميات قليلة من الاحماض الدهنية pentenoic fatty acid في الزبد يمكن ان تعطي فنيل كيتون vinyl ketone، oct-1-en-3-one, octa-1-cis-diene-3-one الذي تعطي الطعم المعدني ومن مركبات الطعم الذي درست هي اللاكتونات ومثيلات الكيتونات بالاضافة الى الالديهايدات قصيرة السلسلة والاحماض الدهنية والذي توجد بشكل حر او مؤستر وهي توجد بشكل مرتبط مثل مشتقات glucoronide,sulphate ويحتوي دهن الحليب كميات قليلة نسبيا من كاما وسكما لاكتونات بشكل حر وهي تتكون من 6 الى 18 ذرة كربون ومركبات مشبعة اعتيادية وكميات قليلة من مكونات احادية الاصرة المزدوجة متفرعة السلسلة وكذلك وجود مولدات الطعم مثل الاحماض الهيدروكسيلية في الموقع الرابع والخامس المؤسترة الى الموقع الاولي في الكلسيريدات الثلاثية وهي تكون اللاكتونات تلقائيا عندما تتحلل الكلسيريدات الثلاثية كما يحتوي دهن الحليب كميات من الاحماض الاكيتونية من نوع بيتا المرتبطة الى الكلسيريدات الثلاثية والذي تتحلل بسرعة حيث يتم نزع مجاميع الكربوكسيل لتكوين مثيل

جدول (18) تصنيف البروستاغلاندينات.

موقع الاصرة المزدوجة	البديل في كربون 11	بديل في كربون 9	سلسلة
بين 10,11	-	-CO-	A
بين 11,12	-	-CO-	B
بين 11,12 : 13,14	-	-CO-	C

سلسلة	بديل في كربون 9	البديل في كربون 11	موقع الاصرة المزدوجة
D	HO-	-CO-	بين 13,14
E	-CO-	HO-	E <sub>1</sub> بين 13,14 E <sub>2</sub> بين 13,14: 5,6 E <sub>3</sub> بين 13,14 غير متناظر متناظر: 17,18
F	HO-	HO-	F <sub>1</sub> بين 13,14 غير متناظر F <sub>2</sub> بين 13,14 غير متناظر: 5,6 متناظر F <sub>3</sub> 13,14 غير متناظر: 5,6 متناظر



الشكل (2) الأشكال المختلفة للبروستاغلاندينات.

كيتونات مثل alkan-2-one ويملك الحليب كميات قليلة جدا من اللاكتونات في الحليب الطازج وهي مسؤولة عن الطعوم القوية لدهن الحليب ويحصل ارتفاعها في الحليب المجفف او السمنه كنتيجة لتسخين او الخزن الطويل او تسبب طعم غير مرغوب خلال الخزن (جدول-19).

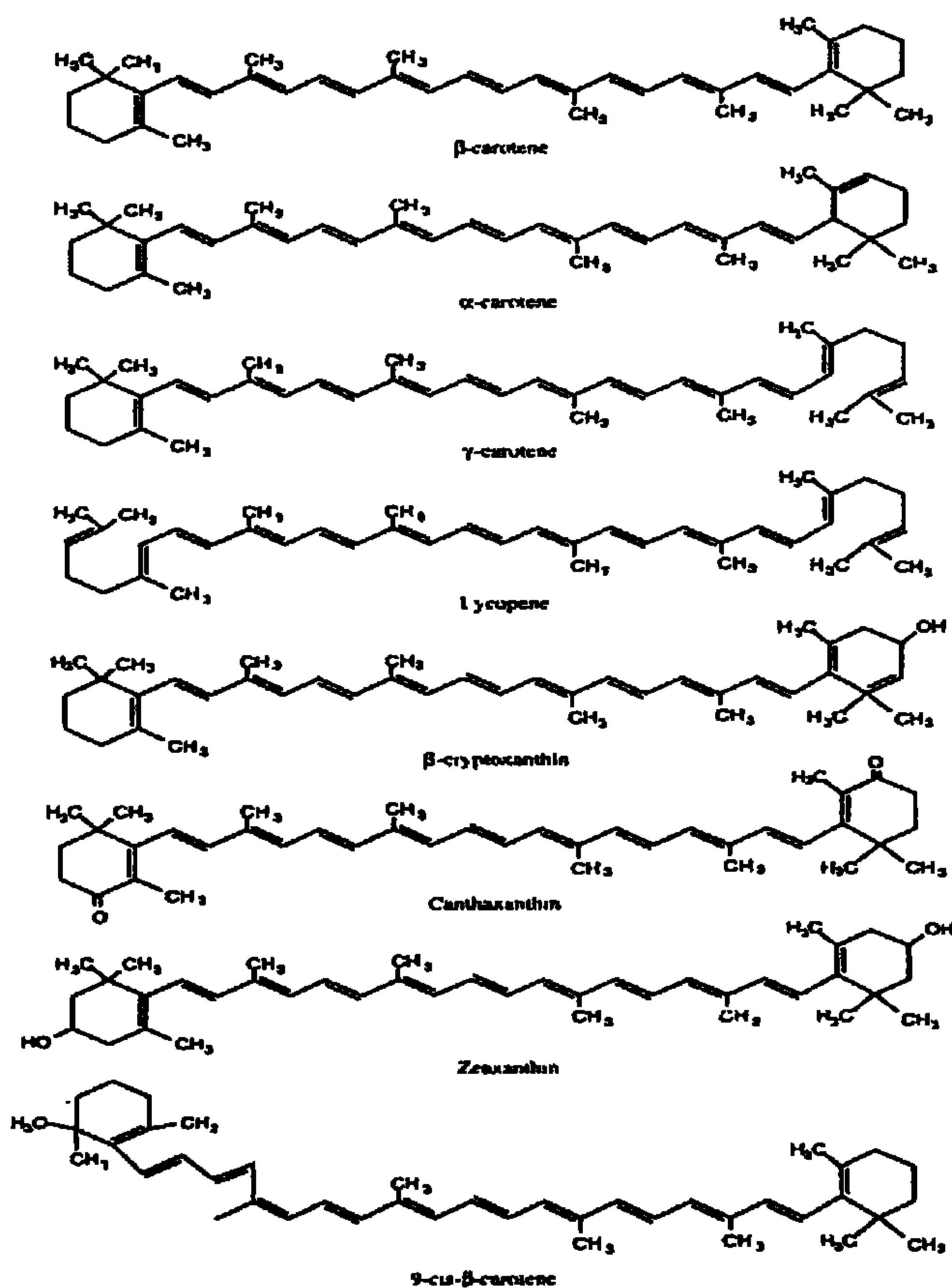
9. السيراميد والكلايكوسفنجوليبيدات: يحتوي حليب الابقار سيرمايدات حرة هي مشتقات N-acyl للسفنجوسين قاعدي طويل السلسلة حيث ان الفوسفوليبيدات والكلايكوسفنجوليبيدات مشتقة من السيراميد الذي تقع في غلاف حبيبة الدهن ومن الكلايكوليبيدات الرئيسية في حليب الابقار هي hexoyl ceramide الاحادية والثنائية وهي سيرمايدات glucosyl & lactosyl ceramides ويعتبر كالاكتوسيل سيرمايد 88% من monoheyl ceramide الرئيسية في غلاف حبيبة دهن الحليب والذي يصاحبها lactosyl ceramide ومركبات اكثر تعقيد مثل كلايكوسفنجوليبيدات متعادلة بالاضافة الى عدد كبير من الكانكليوسيدات وهي كلايكوليبيدات حاوية حامض السياليك الذي يمكن وجودها في غلاف حبيبة دهن الحليب الابقار والجرذي.

#### جدول (19) محتوى اللاكتونات في دهن الحليب (جزء بالمليون).

ذرات كربون	سكما لاكتون	كاما لاكتون	ذرات كربون	سكما لاكتون	كاما لاكتون
6	2.0	قليل جدا	13	1.5	0.5
7	قليل جدا	قليل جدا	14	40.7	1.4
8	3.8	0.5	15	6.4	1.3
9	قليل جدا	0.2	16	32.3	1.3
10	17.7	1.2	18	35.0	-
11	0.7	0.5	19	5.0	-
12	28.9	1.6			

10. الكاروتينويدات Carotenoids هي مركبات ذائبة في الدهن مثل الكاروتين والزانتوفيل الذي تعطي الحليب، القشطة، الزبد السمنة Ghee والدهن الحر Free fat، اللون الأصفر أو الأصفر الذهبي، مصدر الكاروتينويدات هو النباتات إلا إنها تظهر في حليب الأجناس المختلفة نتيجة تغذية الحيوانات على تلك النباتات، حيث تختلف قابلية حيوان الحليب في نقل الكروتين من العلف إلى دهن الحليب ثم يختلف ذلك مع اختلاف الأجناس، السلالات والأفراد حيث أن الأبقار تكون أكثر كفاءة في نقل الكاروتين من العلف الأخضر إلى دهن الحليب من الجاموس الذي ليست لها القابلية لتحويل الكاروتين إلى فيتامين A لذلك فإن دهن حليب الجاموس ذات لون ابيض، محتوى الكاروتينويدات في حليب الجاموس 0,25-0,48 ميكروغرام/غم

دهن يختلف عن حليب الأبقار 30 ميكروغرام/غم دهن، بعض السلالات لها القابلية لتعطي حليب ذات لون اصفر فاتح بينما الأخرى تعطي لون عميق ذلك يعتمد على طبيعة الغذاء وفصل السنة ويختلف محتوى الكاروتينويدات في الحليب مع اختلاف السلالات وفصول السنة ونوع العلف لأن مصدرها الرئيسي هو العلف فاذا كان العلف عني في الشيلم والجت يكون غنيا في الكاروتينويدات مقارنة مع السايلاج والتبن وارتفاع محتواها في العلف يجعل لون الحليب وهن الحليب أكثر اصفراراً حيث يكون لون الزبد من حليب الأبقار المغذاة على علف اخضر أكثر اصفراراً من الأبقار المغذاة على عليقة جافة شتاء وخاصة العلف الاخضر الغني بالشيلم حيث ترتفع كمية الكاروتينويدات في فصل الصيف والربيع بسبب تناول أعلاف خضراء لأنها تحتوي نسبة عالية من الكاروتين ولا تستطيع الاغنام والماعز من نقل



الشكل (3) انواع الكاروتينويدات.

الكاروتينويدات الى حليبها والذي يكون اكثر بياضا من حليب الابقار مما يقلل ذلك من قبولية منتجات البانها مثل الجبن والزبد والقشطة والاييس كريم ومن الكاروتينويدات الموجودة في الحليب هي ألفا - كاروتين، بيتا - كاروتين، كاما - كاروتين، كربتوزانثين cryptoxanthine، ليكوبين lycopene، نيو - بيتا - كاروتين neo-β-carotene، ليوتين lutein، زانثوفيل xanthophyll، زيازانثين zeaxanthine (الشكل-3) إلا أن أكثرها انتشارا وأهمية في الحليب هو بيتا - كاروتين وهي توجد بعدة أشكال هي ألفا - كاروتين، بيتا - كاروتين، كاما - كاروتين، كربتوزانثين، ليكوبين، نيو - بيتا - كاروتين، ليوتين، زانثوفيل وزيازانثين.

**بيتا - كاروتين β-carotene:** يحتوي حلقتي من α-ionone مرتبطة مع أربع سلاسل من وحدات isoprene ويكون مشابه تماما إلى ألفا ماعدا أن الاصرة المزدوجة في الحلقة الثانية تكون بين ذرات الكربون الخامسة والسادسة.

**ألفا - كاروتين α-carotene:** يملك حلقتي من ألفا - اونيون α-onone مرتبطة مع أربع سلاسل من وحدات isoprene حيث أن الاصرة المزدوجة في الحلقة الثانية تكون بين ذرات الكربون الرابعة والخامسة.

**كاما - كاروتين γ-carotene:** يكون مشابه تماما إلى بيتا - كاروتين الذي يكون فيه الحلقة الثانية مفتوحة ما بين ذرتي الكربون الأولى والسادسة ولا تبقى فيه إلا حلقة واحدة من α-ionone تجعله يفقد فعاليته كليا أو جزئيا أي قد يفقد 50% من فعاليته.

**الليكوبين lycopene:** يشبه بيتا - كاروتين إلا أن كلا الحلقتي تكونا مفتوحتين بين ذرتي الكربون الأولى والسادسة ويكون فعال حيويا.

**الكربتوزانثين cryptoxanthine:** هو بيتا كاروتين فيه مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة مع ذرة الكربون الثالثة من الحلقة الثانية للبيتا - كاروتين.

**اليوتين Lutein:** هو ألفا كاروتين فيه مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة مع ذرة الكربون الثالثة من الحلقة الثانية والاولى.

**زيازانثين zeaxanthine:** هو بيتا - كاروتين فيه مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة مع ذرة الكربون الثالثة من الحلقة الأولى والثانية.

بيتا- زيازانثين  $\beta$ -zeaxanthine: هو كما - كاروتين لا يوحد فيه الرابطة المزدوجة في الحلقة الثانية من السلسلة.

لا يحتوي الزبد على ألفا كاروتين إلا انه عند تغذية الأبقار على الجزر الحاوي على الكاروتين، فإن الحليب يحتوي حوالي 25% من مجموع الكاروتينويدات بشكل ألفا كاروتين الذي يظهر في الحليب، ظهور اللون الأصفر - الأصفر الذهبي يتوقف على كمية الدهن، حجم حبيبات الدهن ومحتوى الدهن من الكاروتين يعطي الحليب اللون الصففر كما يكون حليب الجرسى والجرنسى أكثر غزارة من الفريزيان والايشرير، وجود الكاروتين في الحليب يكون مهم للأسباب التالية:

1. له صفة تلوين الحليب باللون الأصفر الفاتح إلى الأصفر الذهبي.
2. له صفة مانعة للأكسدة.
3. مولد لفيتامين A لأن تحطيمه إلى نصفين متساويين، كل نصف مع جزيئه ماء لتكوين فيتامين A.
4. يلعب دوراً مهماً في الرؤية لان نقص فيتامين A في الغذاء يؤدي إلى العشو الليلي لان فيتامين A يدخل في تركيب شبكية العين.

11. الأحماض الدهنية الحرة Free fatty acids: كميات قليلة من الأحماض الدهنية الحرة الذي توجد في دهن الحليب الطازج الذي تقدر 0,5 ميكرومول/مل ووجودها ناتج عن تخليق أو تركيب أو تصنيع غير كامل للكلسيريدات في الغدد اللبنية ويزداد تركيزها في الحليب بسبب التحليل المائي للدهن بواسطة نشاط إنزيم اللايبيز أو الحرارة، مرض التهاب الضرع إلا انه هناك نسبة كبيرة توجد في الدهن المفروز من الحليب أو القشطة المعرضة لنشاط بكتيري، مخزون لفترة طويلة أو معرض إلى تجنيس أو تحريك، تركيب الأحماض الدهنية الحرة في الحليب الطازج تكون مشابهة تماماً إلى الأحماض الدهنية الموجودة في كلسيريدات الحليب، فإن الأحماض الدهنية الحرة قصيرة السلسلة تكون أكثر ذوباناً بالماء وأكثر فعالية سطحياً خاصة طويلة السلسلة.

12. البروتينات الدهنية Lipoproteins: هي صنف من اللبيدات الذي فيها مكونات الدهن تتألف من كلسيريدات ثلاثية، فوسفوليبيدات، كولسترول واسترات بنسبة ثابتة نسبياً مع البروتينات وهي توجد في غلاف حبيبة دهن الحليب ذو الكثافة المنخفضة جداً حيث لا توجد روابط تساهمية بين جزيئات الدهن والبروتينات.

13. الكحولات Alcohols: توجد الكحولات في الحليب ومشتقاته بشكل حر أو مؤسّر وهي إما أن تكون مستقيمة اعتيادية، متفرعة ذات أطوال مختلفة مع وجود مجموعة كحولية أولية، ثانوية، ثلاثية ورباعية وهي تتضمن:

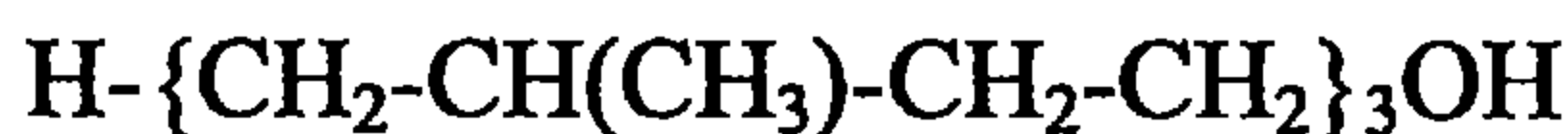
1. كحولات أولية مشبعة مستقيمة السلسلة تتراوح في ذرات الكربون من 6 لغاية 30 وذات صيغة تركيبية  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ .

2. كحولات أحادية التفرع قد تكون بشكل iso أو anteiso الصيغة التركيبية للايزو

$\text{CH}_3-\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$  حيث أن n من 4 لغاية 24 ذرة كربون (جدول-20) بينما anteiso من ذرات الكربون 3 لغاية 21 وذات صيغة تركيبية.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$

3. كحولات عديدة التفرع (جدول-20) وتتضمن:

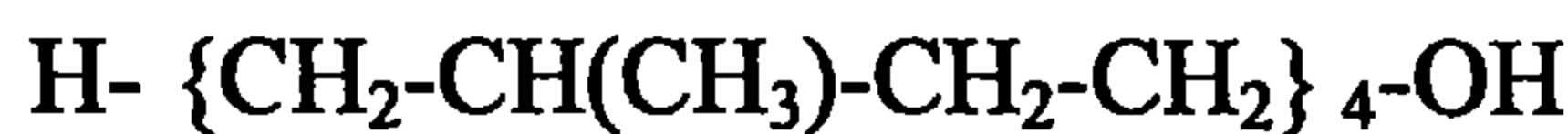
Farnesanol: وهي ذات صيغة جزيئية  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}$  وذات صيغة تركيبية



Pristanol ذو صيغة جزيئية  $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}$  وذات صيغة تركيبية



Phytanol ذو صيغة جزيئية  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$  وذات صيغة تركيبية



جدول (20) بعض الكحولات الاعتيادية مستقيمة السلسلة والمتفرعة.

الصيغة	NORMAL	ISO FORM	ANTEISO FORM
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	1-hexanol	4-methyl-1-pentanol	3-methyl-1-pentanol
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	1-octanol	6-methyl-1-heptanol	5-methyl-1-heptanol
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	1-decanol	8-methyl-1-nonanol	7-methyl-1-nonanol



الصيغة	NORMAL	ISO FORM	ANTEISO FORM
$C_{12}H_{25}OH$	1-dodecanol	10-methyl-1-hendecanol	9-methyl-1-hendecanol
$C_{13}H_{27}OH$	1-tridecanol	11-methyl-1-dodecanol	10-methyl-1-dodecanol
$C_{14}H_{29}OH$	1-tetradecanol	12-methyl-1-tridecanol	11-methyl-1-tridecanol
$C_{15}H_{31}OH$	1-pentadecanol	13-methyl-1-tetradecanol	12-methyl-1-tetradecanol
$C_{16}H_{33}OH$	1-hexadecanol	14-methyl-1-pentadecanol	13-methyl-1-pentadecanol
$C_{17}H_{35}OH$	1-heptadecanol	15-methyl-1-hexadecanol	14-methyl-1-hexadecanol
$C_{18}H_{37}OH$	1-octadecanol	16-methyl-1-heptadecanol	15-methyl-1-heptadecanol
$C_{19}H_{39}OH$	1-npndecanol	17-methyl-1-octadecanol	16-methyl-1-octadecanol
$C_{20}H_{41}OH$	1-eicosanol	18-methyl-1-nona-decanol	17-methyl-1-nona-decanol
$C_{22}H_{45}OH$	1-docosanol	20-methyl-1-hen-cosanol	19-methyl-1-hen-cosanol
$C_{24}H_{49}OH$	1-tetracosanol	22-methyl-1-tri-cosanol	
$C_{26}H_{53}OH$	1-hexacosanol	24-methyl-1-penta-cosanol	
$C_{28}H_{57}OH$	1-octacosanol	26-methyl-1-hepta-cosanol	
$C_{30}H_{61}OH$	1-triacontanol	28-methyl triacontanol	

4. كحولات غير مشبعة أحادية قائل الأحماض الدهنية غير المشبعة الأحادية وهي

ذات صيغة تركيبية  $CH_3 (CH_2)_n-CH=CH (CH_2)_x-CH_2OH$ .

5. الكحولات الأمينية طويلة السلسلة وهي قواعد طويلة السلسلة تحدث بشكل معقد

مثل السفنجوليبيدات السيربروسيدات والسيرمايدات والكانكليوسيدات

والسفنجلوسيل فوسفاتيدات ومنها  $CH_3-(CH_2)_2-CH=CH-CHOH-$

$CHNH_2-CH_2OH$

## Sphingosine



## Dehydrosphingosine



## Phytosphingosine

## مكونات دهن الحليب

يتركب دهن الحليب بصورة رئيسية من الكلسيريدات الثلاثية والذي يحتوي كميات مختلفة من المركبات الأخرى (جدول-21) ويتركب دهن الحليب من الأحماض الدهنية، الكلسيريدات، الفوسفوليبيدات ومواد ثانوية، تختلف الأحماض الدهنية مع اختلاف السلالات، الأجناس، الفردية، فصل السنة، مرحلة الحلب، تغذية الحيوان، الظروف الجوية، الحالة الصحية للحيوان حيث يحتوي دهن الحليب أكثر من 600 حامض دهني إلا أن 20 حامضا دهنيا تكون شائعة ومعروفة في دهن الحليب.

## جدول(21) مكونات الليبيدات في حليب الأبقار.

صنف الليبيدات	% لليبيدات	صنف الليبيدات	% لليبيدات
كلسيريدات ثلاثية	95.0-96.0	فوسفوليبيدات	0.8-1.0
كلسيريدات ثنائية	1.26-1.59	سفنجوليبيدات	0.06
كلسيريدات أحادية	0.016-0.038	ستيرولات	0.22-0.41
كلسيريدات حامض كيتوني	0.85-1.28	سكوالين	0.007
كلسيريدات كيتون عضوي	0.03-0.13	كاروتينويدات	0.0007-0.0009
كلسيريدات حامض هيدروكسيلي	0.6-0.78	فيتامين A	0.0006-0.0009
استرات كلسيريد متعادل	0.06	فيتامين D	0.00000085
بلازمالوجينات	0.16-0.2	فيتامين E	0.0024
أحماض دهنية حرة	0.04	فيتامين K	0.0001
	0.1-0.44		

ارتباط الأحماض الدهنية المختلفة مع الكليسيول تكون كلسيريدات مختلفة تحتوي واحد، اثنين أو ثلاثة أحماض دهنية مختلفة مع كلسيرول وتكون الكلسيريدات المختلفة وقد تكون بسيطة أو مختلطة والمختلطة هي الأكثر شيوعاً في دهن الحليب وتتألف من 184 من الكلسيريدات المختلفة بسبب اختلاف الأحماض الدهنية المرتبطة.

### الأحماض الدهنية الرئيسية في الكليسيول ثلاثي الأسيل والليبيدات الكلية

تعتبر الأحماض الدهنية من المكونات الرئيسية لدهن الحليب أكثر من أي مصدر طبيعي آخر فالأحماض الدهنية في الحليب مشتقة من مصدرين هما لبيدات البلازما الذي مصدرها هو الغذاء والأحماض الدهنية المتحررة من أنسجة الجسم وخاصة الأنسجة الدهنية بواسطة انحلال الدهن lipolysis والتخليق في الغدة اللبنية ويكون التركيب الكيميائي لحليب الحيوانات غير المجتررة مرتفع اعتماداً على توزيع الأحماض الدهنية في الغذاء فالزيادة في تركيز بعض الأحماض الدهنية في الغذاء ينعكس على الزيادة في تركيز الأحماض الدهنية في دهن الحليب ومن ناحية أخرى التغير في مستوى الأحماض الدهنية غير المشبعة في الغذاء للحيوانات المجتررة تحت الظروف الاعتيادية له تأثير على التركيب الكيميائي للأحماض الدهنية بسبب الهدرجة الحيوية الذي يحدث في الكرش حيث تتم هدرجة حامض اللينوليك الغذائي جزئياً بواسطة الأحياء المجهرية في الكرش إلى حامض الستياريك إلا أن حامض vaccenic(11t-C18:1) والأحماض الدهنية الأخرى أحادية الأصرة المزدوجة monoenoic الأحماض الدهنية المرتبطة conjugated(9C,11t-18:2) الذي توجد بكميات قليلة في دهن الحليب والذي مقتص من الأمعاء وتنتقل عن طريق اللمف ومن ثم البلازما إلى الأنسجة يحصل تحويل في استطالة السلسلة وأكسدة بيتا ألفا وخاصة غير المشبعة وبعض حامض الستياريك يتحول إلى غير مشبع هو الأوليك (9C-18:1)، يحصل تخليق الأحماض الدهنية قصيرة ومتوسطة السلسلة في الغدة اللبنية والغدد اللبنية هي الأنسجة الوحيدة في الحيوان الذي يوجد فيها الأحماض الدهنية قصيرة ومتوسطة السلسلة بشكل مؤسّر ويكون توزيع الأحماض الدهنية في دهن حليب المجترات ثابت نسبياً بسبب الفعل المنظم لبكتريا الكرش الذي تحور الليبيدات المهضومة ونسبة الأحماض الدهنية المختلفة في لبيدات الحليب تعتمد على التغيرات الفصلية والتغذوية ولافرزية مما ينعكس ذلك على صلابة دهن الحليب ويتأثر توزيع الأحماض الدهنية التغذوية لمحمية أي الزيوت غير المشبعة المتعددة حيث تحرر لبيدات غير مشبعة والنسبة المرتفعة من الأحماض الدهنية المضافة إلى الحليب ويحتوي دهن الحليب عدد كبير من الأحماض الدهنية الذي تكون أكثر من

600 حامض دهني إلا أن الأحماض الدهنية المميّزة منها 184 الذي توجد في دهن حليب الأبقار والإنسان ونسبة لا بأس منها توجد بكميات قليلة جدا وتركيز الأحماض الدهنية الأساسية في دهن الحليب من الأجناس المختلفة (الجدول -22)، يلاحظ من الجدول اعلاه ان دهن حليب المجترات يحتوي مستوى مرتفع من حامض البيوتريك، كابرويك، كابريليك وكابريك ونسبة الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة تشكل 10% من الاحماض الدهنية الكلية وتصل الى 15% بعض الاحيان ويشكل حامض البيوتريك 30% من الكلسيريدات الثلاثية وارتفاع مستوى حامض البيوتريك في دهن حليب المجترات ناتج عن بيتا-هيدروكسي بيوتريت الذي يكون منتج بواسطة الاحياء المجهرية في الكرش من الكربونات ونقلها عن طريق الدم الى الغدة اللبنية الذي يختزل الى حامض البيوتريك، دهن حليب الحيوانات غير المجترّة خالي من حامض البيوتريك والاحماض الدهنية قصيرة السلسلة الأخرى وانخفاض محتوى حامض البيوتريك في دهن الحليب لبعض القروء والدب الاسمر ويعتبر تركيز حامض البيوتريك في دهن الحليب من الصفات الأساسية للكشف عن غش الزبد بالدهون الأخرى من خلال تقدير قيم ريجارت - ميسيل وبولنسكي الذي تقس الاحماض الدهنية الذائبة باماء والطيارة بالبخار والاحماض الدهنية غير الذائبة باماء والطيارة الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة.

جدول (22) الأحماض الدهنية الأساسية في الكلسيريدات الثلاثية للحليب أو اللبيدات الكلية في الأجناس المختلفة (%).

أرنب	فأر	خنزير	حصان	قرد	إنسان	فيل	ماعز	أغنام	جاموس	أبقار	
-	-	-	-	0.4	-	7.4	2.6	4.0	3.6	3.3	4:0
-	-	-	قليل	0.6	قليل	-	2.9	2.8	1.6	1.6	6:0
22.4	1.1	-	1.8	5.9	قليل	0.3	2.7	2.7	1.1	1.3	8:0
30.1	7.0	0.7	5.1	11.0	1.3	29.4	8.4	9.0	1.9	3.0	10:0
2.9	7.5	0.05	6.2	4.4	3.1	18.3	3.3	5.4	2.0	3.1	12:0
1.7	8.2	4.0	5.7	2.8	5.1	5.4	10.3	11.8	8.7	9.5	14:0
14.2	22.6	32.9	23.8	21.4	20.3	12.6	24.6	25.4	30.4	26.3	16:0
2.0	1.9	11.3	7.8	6.7	5.7	3.0	2.2	3.4	3.4	2.3	16:1
3.8	6.5	3.5	2.3	4.9	5.9	0.5	12.5	9.0	10.1	14.6	18:0
13.6	26.7	35.2	30.9	26.0	46.4	17.3	28.5	20.0	28.7	29.8	18:1
14.0	16.3	11.9	14.9	14.5	13.0	3.0	2.2	2.1	2.5	2.4	18:2
4.4	0.8	0.7	12.6	1.5	1.4	0.7	-	1.4	2.5	5.8	18:3
-	1.1	-	-	Trace	Trace	Trace	-	-	Trace	Trace	>20

تملك طعوم ونكهات قوية ومميّزة عندما يحصل تحريرها بفعل انزيم اللايبيز في الحليب او منتجاته والذي تعطي طعوم قوية الذي قد تكون غير مرغوبة في الحليب او الزبد

ما تسبب تزنج تحلي او قد تعزى الى الطعوم المرغوبة في بعض الاجبان مثل الازرق والرومانو والبارميزان ويحتوي دهن حليب المجترات مستويات منخفضة من الاحماض الدهنية متعددة عدم التشبع مقارنة مع دهن حليب الحيوانات احادية المعدة بسبب ارتفاع نسبة الاحماض الدهنية في دهن حليب الحيوانات احادية المعدة المشتقة من دهن الغذاء بعد الهضم والامتصاص عن طريق الدم تحصل هدرجة الاحماض الدهنية غير المشبعة في غذاء المجترات (لأن الحشائش تحتوي مستويات معقولة من الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع) بواسطة الاحياء المجهرية في الكرش ما لم تتم حمايتها بواسطة كبسلتها والمستويات المنخفضة من الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع في حليب الابقار مرغوب من الناحية الغذائية يحتوي دهن الحليب من اللبائن البحرية مستويات عالية من الاحماض الدهنية طويلة السلسلة (عديدة عدم التشبع) كما ان دهن حليب المجترات غني في الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة الذي يتم تخليقها في الغدة اللبنية عن طريق مسلك malonyl-CoA والذي يمكن تحريرها بفعل انزيمات thioacylases وارتفاع مستوى الاحماض الدهنية متوسطة السلسلة في دهن حليب المجترات مقارنة معغير المجتره يعكس نشاط thioacylases في الانسجة اللبنية وتحصل تغيرات فصلية في محتوى الاحماض الدهنية خلال فصول السنة المختلفة وخاصة عندما تتم التغذية على العلف الاخضر في الصيف وتحصل التغيرات من C4:0 الى C16:0 و C18:1 وهذه التغيرات لها تأثير على قيم ريجارت - ميسل، بولنسكي واليودي وعلى درجة الانصهار والصلابة أي قابلية الانتشار للزبد المصنع من تلك الحليب ويكون زبد الشتاء ذو مستويات منخفضة من C4:0 و C18:1 ومستوى مرتفع من C16:0 مما يكون اكثر صلابة من زبد الصيف وتوجد الاحماض الدهنية غير المشبعة بشكل cis أو trans ويكون trans اكثر درجة انصهار من cis وهي صفة غير مرغوبة غذائيا ويحتوي دهن حليب الابقار مستوى منخفض من trans (5%) مقارنة مع الزيوت والدهون النباتية المهدرجة الذي تكون القيمة فيها هي 50% ودرجة انصهار الكلسيريدات الثلاثية يقدر بواسطة توزيع الاحماض الدهنية وموقعها في الكلسيريدات وتزداد درجة الانصهار مع زيادة طول سلسلة الاسيل وعدد وموقع وتناظر الاواصر المزدوجة وتقل درجة الانصهار مع زيادة عدد الاواصر المزدوجة في الجزيئة والتناظر cis اقل درجة انصهار من trans ودرجة الانصهار لكلاهما تزداد مع تحرك الاصرة المزدوجة من مجموعة الكربوكسيل تجاه ذرة الكربون اوميكا الكلسيريدات الثلاثية المتناظرة تلك درجة انصهار اعلى من الجزيئات غير المتناظرة الحاوية نفس الاحماض الدهنية وتوزيع الاحماض الدهنية في دهن الحليب لا يكون عشوائيا ويمكن تحوير درجة الانصهار بواسطة التوزيع العشوائي للاحماض الدهنية بواسطة الاسترة باستعمال انزيم اللايبيز او العوامل المساعدة الكيميائية

وهي من المكونات الرئيسية للدهون والذي يملك ارقام زوجية من ذرات الكربون من 4 لغاية 30 بشكل سلاسل مستقيمة وهي أما أن تكون سلاسل هيدروكربونية مشبعة أو أن تكون من واحد الى ستة أواصر مزدوجة بعضها من نوع متناظر cis والآخر من نوع غير متناظر trans، الأحماض الدهنية الموجودة في دهن الحليب قد تكون مشبعة أو غير مشبعة، متفرعة، هيدروكسيلية، حلقيّة، كيتونية، فقط 15 حامض دهني تحدث في الحليب بنسبة كبيرة أكثر من 1% من دهن الحليب، غالبا ما يحتوي دهن الحليب على أحماض دهنية ذات عدد زوجي من ذرات الكربون لأنها تتركب في الغدة اللبنية من وحدات ذات ذرتين من الكربون وتحدث الأحماض الدهنية في أشكال مختلفة مع تباين في درجة ونوع سلسلة الكربون والتفرع، عدد الأواصر المزدوجة، طول وقصر السلسلة ووجود مجاميع وظيفية وهي توجد بشكل حر وهي توجد بنسبة قليلة جدا ومعظمها يوجد بشكل مؤسّر مثل الكلسيريدات، الفوسفوليبيدات، الكلسيرول، الكاروتينويدات، معظم الأحماض الدهنية في دهن الحليب تتكون من سلاسل مستقيمة من الهيدروكربونات مع مجموعة كربوكسيل على الطرف، يمتاز دهن الحليب بارتفاع نسبة الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة، وجود مجموعة الكربوكسيل الأحادية وسلسلة هيدروكربون غير القطبية تعطي الدهن صفة عدم الذوبان في الماء، تختلف الأحماض الدهنية عن بعضها البعض الآخر في طول السلسلة، وجود عدد، نوع وموقع الأواصر المزدوجة، بعضها يملك مجموعة مثيل متفرعة أو حلقة أو مجموعة هيدروكسيل أو كيتون، يلاحظ من الجدول (22) بأن دهن حليب المجترات يحتوي مستوى عالي من حامض البيوتريك والأحماض الدهنية قصيرة السلسلة وتشكل الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة من 10-15% ويشكل حامض البيوتريك 30% من الأحماض الدهنية في الكلسيريدات الثلاثية، ارتفاع تركيز حامض البيوتريك في دهن حليب المجترات ناتج عن الدمج المباشر للمركب  $\beta$ -hydroxybutyrate الذي ينتج بواسطة الأحياء المجهرية في الكرش من الكربوهيدرات وينتقل عن طريق الدم الى الغدة اللبنية الذي تحتل الى حامض البيوتريك بينما لا يحتوي دهن حليب الحيوانات غير المجتررة حامض البيوتريك والأحماض الدهنية قصيرة السلسلة الأخرى، انخفاض تراكيز حامض البيوتريك في دهن الحليب لبعض أنواع القروء ويعتبر تركيز حامض البيوتريك في دهن الحليب كصفة للكشف عن غش الزبد مع الدهون الأخرى حيث يمكن قياس رقم ريجارت - ميسيل وبولنسكي الذي تعطي الأحماض الدهنية الطيارة الذائبة في ماء والأحماض الدهنية الطيارة وغير الذائبة في الماء على التوالي.

## الاحماض الدهنية الثانوية في لبيدات الحليب

هناك عدد كبير من الاحماض الدهنية الثانوية الموجودة في دهن الحليب فأن التركيب البنائي وطبيعة العديد منها مهم اكاديميا وبعضها مهما في التخليق الحيوي للاحماض الدهنية أو مهما من الناحية التغذوية مثل C18:2 (linoleic acid) المكون من اكثر من مناظرهما cis-12, cis-9 الذي تفقد فعاليتها الحيوية كاحماض دهنية اساسية ففي دهن حليب الابقار اقل من نصف octadecadienoic acid هو مناظر اساسي ونسبة من الاحماض الدهنية من نوع monoenoic acid مكونة من مناظر trans الذي يملك تأثيرات غير مرغوبة وهي توجد في حليب الابقار وهي تتضمن كل الاحماض الدهنية الزوجية والفردية المشبعة الاعتيادية من كربون 2 - 28 والمتفرعة احادية المثل من 11 - 28 ومتعددة المثل المتفرعة من كربون 16 - 26 وعدد من الاحماض الدهنية ثنائية ومتعددة الاواصر المزدوجة والكيثونية والهيدروكسيلية ذات المناظرات الموقعية والمشبعة وغير المشبعة وكذلك الاحماض الدهنية ذات الحلقة السادسة، فان 8-20% من الاحماض الدهنية الحاوية 18 ذرة كربون احادية الاصرة المزدوجة مترك cis,trans و trans والعديد من المناظرات الموقعية من نوع cis,trans الموجود في دهن الحليب (جدول -23)، جدول (23) المناظرات الموقعية والهندسية في الحامض الدهني octadecenoic دهن حليب الابقار

المناظر TRANS	المناظر CIS	موقع الاصرة المزدوجة
1		6
0,8		7
3,2	1,7	8
10,2	95,8	9
10,5	قليل جدا	10
35,7	2,5	11
4,1		12
10,5		13
9		14
6,8		15
7,5		16



معظم المناظرات CIS هي مناظرات شائعة مع اصرة مزدوجة في الموقع 9 والذي تتكون بواسطة عدم تشبع حامض الستياريك في الانسجة الا ان الأكثر شيوعا من المناظر TRANS هو الذي يملك اصرة مزدوجة في الموقع 11 وهي منتجات عرضية أو نواتج وسطية في الهدرجة الحيوية لحامض اللينولييك في الكرّش واصل تلك الاحماض الدهنية هو الهدرجة الحيوية في الكرّش وقد حصل على احماض دهنية متفرعة في دهن حليب الماعز والابقار, و 9-cis, 11-trans- octadecadienoic acid وهي من الداينات المقترنة الرئيسية في دهن الحليب كما يحتوي دهن حليب الابقار احماض دهنية هيدروكسيلية في الموقع الثالث غير مؤسّر ذو ذرات كربون من 8-16 وهناك 17 حامض دهني مشبع من كربون 4-23 و 54 مركب ذو سلسلة متفرعة و 62 مركب غير مشبع احادي الاصرة المزدوجة و 33 حامض دهني غير مشبع متعدد الاواصر المزدوجة الذي يختلف مع نوع العلف والذي تتراوح من صفر الى 10% بينما دهون حليب اخرى تحتوي مدى مشابهة من المركبات ويحتوي دهن الحليب 37 حامض دهني مميز.

### الاحماض الدهنية في استرات الكولستيرول والكلسيروفوسفاتيدا

توجد استرات الكولستيرول بكميات قليلة جدا في دهن الحليب الا انها مهمة في الكيمياء الحيوية للغة اللبنية (جدول-24) وهي لا تحتوي كميات معنوية من احماض دهنية قصيرة السلسلة الا انها غنية نسبيا في الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع وهي تتولد في المواد الغشائية والذي يختلف في الساييتوبلازم وتحتوي اكثر من 70% حامض اللينولييك ويعتبر فوسفاتيديل كولين وفوسفاتيديل ايثانول امين من الكلسيروفوسفوتيدات الرئيسية في دهن الحليب والذي تقع في الاغشية ويحتوي الفوسفاتيديل ايثانول امين تركيز مرتفع من الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع ففي حليب المجترات، فإن تركيز الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع منخفض جدا وهو اقل من نفس اللبيدات من الانسجة الحيوانية الاخرى لا توجد احماض دهنية قصيرة او متوسطة السلسلة اقل من 14 ذرة كربون موجودة في فوسفوليبيدات الحليب.

جدول (24) تركيب الاحماض الدهنية لاسترات الكولستيرول وفوسفاتيديل كولين وفوسفاتيديل ايثانول امين.

Fatty acid	Cow			Human		
	CE	PC	PE	CE	PC	PE
C12:0	3.4	-	-	3.2	-	-
C14:0	11.5	8.4	1.5	4.8	4.5	1.1
C16:0	27.6	36.4	11.7	23.8	33.7	8.5
C16:1	6.0	0.6	2.1	1.5	1.7	2.4
C18:0	13.6	11.1	10.5	8.0	23.1	29.1
C18:1	28.0	25.7	46.7	45.7	14.0	15.8
C18:2	0.6	5.3	12.4	12.4	15.6	17.7
C18:3	-	1.1	3.4	Trace	1.3	4.1
C20:3	-	1.0	1.4	-	2.1	3.4
C20:4	-	0.7	0.9	Trace	3.5	12.5
C22:6	-	-	-	-	0.4	2.6

CE= cholesterol ester PC =phosphatidyl choline

PE =phosphatidyl ethanolamine

### الاحماض الدهنية لسفنجوليبيدات الحليب

تتضمن السفنجوليبيدات السكرية بصورة رئيسية السفنجوميلين وكلايكوسفنجوليبيدات وهي مكونات ثانوية في الحليب وهي تلك دور كيموحيوي مهم في اغشية الغدة اللبنية وفي غلاف حبيبة دهن الحليب وهي تحتوي احماض دهنية طويلة وقصيرة السلسلة جدا (جدول - 25)، مكونات السفنجوليبيدات الطبيعية البسيطة هي سيرمايدات الذي تحتوي في دهن حليب الابقار احماض دهنية مشبعة من كربون 22 و 23 و 24 بكميات متساوية للسفنجوميلينات والسيرمايدات ثنائية الهكسوسايد وتحتوي السيرمايدات احادية الهكسوسايد والكانكليوسيدات مديات متشابهة من الاحماض الدهنية مقارنة الى الدهون الأخرى والذي لا يختلف جدا في التركيب الكيمياوي وتحتوي السفنجوميلينات والسيرمايد احادي الهكسوسايد والسيرمايد ثنائي هيكسوسايد كميات قليلة من الاحماض الهيدروكسيلية في الموقع الثاني، الكلوكوسيل واللاكتوسيل سيرمايدات لغلاف حبيبة الدهن والحليب الفرز في حليب الابقار تحتوي نسب مختلفة نسبيا من ذرات الكربون 18 والاحماض الدهنية طويلة السلسلة وتحتوي سفنجوليبيدات حليب الابقار احماض هنية طويلة السلسلة

تتضمن المركبات ثلاثية الهيدروكسيل وثنائية الهيدروكسيل وثنائية الهيدروكسيل المشبعة من نوع ايزو وانتي ايزو الا ان هناك بعض الفروقات بين اصناف اللبيدات وتحتوي سفنجولبيدات وسيرمايدات احادية الكليرول حليب الام تركيب قاعدي طويل السلسلة الذي فيها اكثر من 60% هي سفنجوسين ذو 18 ذرة كربون.

**تسمية الأحماض الدهنية:** القاعدة الأساسية في تسمية الأحماض الدهنية هي كتابة عدد ذرات الكربون ثم عدد الأواصر المزدوجة ثم يشار إلى موقع الاصرة المزدوجة محسوبة من مجموعة الكربوكسيل والتسمية النظامية مبنية على أساس طول سلسلة الكربون مع نفس العدد من ذرات الكربون ويستعمل المقطع oic acid بدلا من الحرف e في نهاية الهيدروكربون (الالكان)، فالأحماض الدهنية المشبعة تنتهي بالمقطع anoic acid مثل butanoic acid hexanoic acid بينما الأحماض الدهنية غير المشبعة مع اصرة مزدوجة أحادية تنتهي بالمقطع enoic acid مثل hexenoic acid, butenoic acid حيث ترقم ذرات الكربون من ذرة الكربون الكربوكسيلية وتحمل الرقم 1 بينما ذرة الكربون الذي تلي ذرة الكربون الكربوكسيلية تحمل الرقم 2 وفي التسمية التجارية تعرف ذرة الكربون الثانية ألفا كربون والثالثة بيتا

**جدول (26) التركيب الكيميائي للأحماض الدهنية غير الهيدروكسيلية الطويلة السلسلة في السفنجولبيدات لدهن حليب الابقار والانسان.**

ابقار						انسان		
FA	Cer	Sm	Cmh	Cdh	Gan	Sm	Cmh	Cdh
C14:0	0.6	0.4	1.0	0.3	5.7	2.5	-	-
C16:0	7.2	7.8	9.3	7.7	25.6	22.5	13.6	16.2
C16:1	0.3	-	1.4	-	-	1.0	1.3	0.9
C18:0	1.1	1.6	13.6	3.3	10.9	8.1	6.9	8.7
C18:1	0.3	0.2	12.2	1.3	10.3	6.2	5.2	7.8
C18:2	0.2	0.02	2.0	0.2	-	0.5	-	-
C20:0	0.3	0.6	0.9	1.1	0.9	0.5	3.8	2.8
C22:0	17.9	20.7	17.0	24.9	16.7	7.5	13.3	12.5
C23:0	38.1	30.4	22.0	29.5	16.0	27.2	3.9	3.4
C23:1	-	5.0	3.4	6.6	-	1.2	0.4	1.1
C24:0	29.5	22.8	9.9	16.5	12.2	17.0	31.9	20.1
C24:1	0.2	4.0	2.1	3.7	1.6	2.0	16.8	20.1
C25:0	1.8	1.6	-	0.7	-	-	0.3	1.7
C25:1	-	1.6	-	1.4	-	-	0.8	2.6

Cer=ceramide Cmh = ceramide monohexoside

Sm-sphingomyelin Cdh =ceramide dihexoside

كربون حيث أن ذرة الكربون الطرفية تعرف  $\omega$  حيث يرمز لها  $\Delta$  للإشارة إلى عدد وموقع الاصرة المزدوجة أي أن الاصرة المزدوجة تقع بين ذرة الكربون رقم (9) و(10) من الحامض الدهني حيث تشير إلى عدد ذرات الكربون وعدد الأواصر المزدوجة موقع الاصرة المزدوجة، الأواصر المزدوجة لها علاقة مع مجموعة الميثيلين من الحامض الدهني بدلا من مجموعة الكربوكسيل، توجد الأحماض الدهنية إما على صورة مشبعة أو غير مشبعة وعدم التشبع يكون على هيئة روابط مزدوجة والروابط المزدوجة مهمة للاستدلال على نوع الحامض الدهني ولتحديد موضع الرابطة المزدوجة ترقيم ذرات الكربون للسلسلة المستقيمة ابتداء من ذرة الكربون الكربوكسيلية، بصورة عامة فإن الأحماض الدهنية غير المشبعة تملك أواصر مزدوجة يرمز لها  $\Delta^9$  عندما الاصرة المزدوجة بين ذرات الكربون (9) و(10) أو يشير إلى موقع الاصرة المزدوجة كالاتي C18:2 أي  $\Delta^{9,12}$  أي أن الأحماض الدهنية تملك سلسلة هيدروكربون ذو 18 ذرة وتحمل اصرتين مزدوجتين أحدهما في الموقع (9 و10) والآخر في الموقع (12 و13).

### تصنيف الأحماض الدهنية

1. التصنيف حسب التشبع وتتضمن الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة.
2. حسب قابلية الذوبان وتتضمن الأحماض الدهنية الذي تذوب بالبخر وغير الذائبة
3. حسب قابلية التطاير وتشمل الأحماض الدهنية الطيارة وغير الطيارة.
4. حسب طول السلسلة وتتضمن الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة ومتوسطة السلسلة وطويلة السلسلة.
5. حسب المجموعة الوظيفية وتشمل الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة والمتفرعة والحلقية والهيدروكسيلية والكيثونية.

**الأحماض الدهنية المشبعة Saturated fatty acids:** هي سلاسل هيدروكربون مستقيمة السلسلة غير متفرعة تنتهي في مجموعة كربوكسيل الذي يمكن تأينها تحت ظروف فسيولوجية ويمكن تقسيم الأحماض الدهنية المشبعة حسب طول السلسلة إلى:

1. الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة.
2. الأحماض الدهنية متوسطة السلسلة.
3. الأحماض الدهنية طويلة السلسلة.

تلك الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة طعم مميز وقوي وعندما تتحرر بفعل نشاط إنزيم اللايباز في الحليب أو منتجات الألبان فإنها تعطي طعوم قوية غير مرغوبة في الحليب أو الزبد لأن الإنزيمات تسبب تزنخ تحللي إلا إنها تعطي طعم مرغوب في بعض الأجبان مثل الجبن الأزرق والرومانو والبارميزان ويحتوي دهن الحليب من اللبائن البحرية مستويات مرتفعة من الأحماض الدهنية طويلة السلسلة كما يكون دهن الحليب غني بالأحماض الدهنية متوسطة السلسلة والذي تخلق في الغدد اللبنية عن طريق مسلك المألونيل النشط malonyl-CoA الذي تتحرر من معقد الإنزيمات بواسطة thiocylases. ارتفاع مستويات الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة في دهن حليب المجترات مقارنة مع الحيوانات غير المجتررة الذي ينعكس على ارتفاع نشاط إنزيم thiocylase في أنسجة الغدة اللبنية ومحتوى الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة في دهن الحليب مرتفعة نسبياً هي صفة مميزة لدهن الحليب بينما الدهن والزيوت النباتية تحتوي كميات قليلة جداً وهي تشمل الأحماض الدهنية الزوجية والفردية ذرات الكربون الذي يمكن وجودها في دهن الحليب مثل حامض الخليك الذي لا يوجد في دهن الحليب فحسب، يل يوجد في الزبد وهذه المجموعة من الأحماض الدهنية تكون سائله بدرجة حرارة الغرفة ومن الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة هي حامض البيوتريك من 7-13% مول وحامض كابرويك من 4-5% مول، الصيغة التركيبية للأحماض الدهنية المشبعة هي  $CH_3(CH_2)_nCOOH$  حيث أن n من 4 إلى 30 ذرة كربون (جدول 26).

**الأحماض الدهنية غير المشبعة Unsaturated fatty acids:** يمكن تقسيم الأحماض الدهنية الغير مشبعة حسب درجة عدم التشبع إلى الأحماض الدهنية غير

**جدول (26) الأحماض الدهنية المشبعة الفردية والزوجية في دهن الحليب (%).**

FA	TRIVIAL NAME	BUTANOIC ACID	CONTENT
C4:0	Butyric acid	Pentanoic acid	3.6
C5:0	Valeric acid	Hexanoic acid	9.1
C6:0	Caproic acid	Heptanoic acid	2.3

FA	TRIVIAL NAME	BUTANOIC ACID	CONTENT
C7:0	Enanthic acid	Octanoic acid	0.6
C8:0	Caprylic acid	Nonoic acid	1.1
C9:0	Pelargonic acid	Decanoic acid	0.07
C10:0	Capric acid	Undecanoic acid	3.1
C11:0		Dodecanoic acid	0.03
C12:0	Lauric acid	Tridecanoic acid	2.9
C13:0		Tetradecanoic acid	0.06
C14:0	Myristic acid	Pentadecanoic acid	8.9
C15:0		Hexadecanoic acid	0.8
C16:0	Palmitic acid	Heptadecanoic acid	23.8
C17:0	Margaric acid	Octadecanoic acid	0.7
C18:0	Stearic acid	Nonadecanoic acid	13.2
C19:0		Eicosanoic acid	0.27
C20:0	Arachidic acid	Heneicosanoic acid	0.28
C21:0		Docosanoic acid	0.04
C22:0	Behenic acid	Tricosanoic acid	0.11
C23:0		Tetracosanoic acid	0.03
C24:0	Lignoceric acid	Pentacosanoic acid	0.07
C25:0		Hexacosanoic acid	0.01
C26:0	Cerotic acid	Heptacosanoic acid	0.7
C27:0		Octacosanoic acid	0.01
C28:0	Montanic acid	Nonacosanoic acid	0.01
C29:0		triacontanoic acid	-
C30:0	Melissic acid		-

المشبعة الأحادية ويطلق عليها monoenoic acids والأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع وتشمل ثنائية وثلاثية ورباعية وخماسية وسداسية الاصرة المزدوجة ويطلق عليها polyenoic acids وجود واحد او اكثر من الأواصر المزدوجة له تأثير على الصفات الفيزيائية للأحماض الدهنية مثل درجة الانصهار وقابلية الذوبان في المذيبات العضوية، الأحماض الدهنية غير المشبعة الشائعة تكون سائلة بدرجة حرارة الغرفة (جدول - 27)، الاصرة الأحادية غالبا ما تكون بين الموقع التاسع والعاشر وهي توجد بشكل متناظر cis وغير متناظر trans إلا إنها تحدث طبيعيا بشكل cis وتكون بشكل مرتبط -CH=CHCH=CH- أو بشكل غير مرتبط -CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH- إلا أن الأكثر شيوعا في دهن الحليب هي غير المرتبطة، الأحماض الدهنية غير

المشبعة الأكثر شيوعاً في دهن الحليب هي الأحماض الدهنية الأساسية الذي لا يمكن تخليقها في الجسم، بل يجب تجهيزها من مصادر خارجية وخاصة النباتات وهي تكون مولدة للبروستاغلاندينات، أن فقد ذرتي هيدروجين من كل ذرة كربون مرتبطة مع بعضها البعض الآخر يؤدي إلى تكوين اصرة مزدوجة بين ذرات الكربون، الصيغة التركيبية لها هي  $C_nH_{2n-1}-COOH$  أو  $CH_3(CH_2)_xCH=CH(CH_2)_nCOOH$ ، وجود الاصرة المزدوجة يزيد من نشاط الجريئة الليفاتية وتصبح أكثر فعالية ونشاط مع زيادة عدد الأواصر المزدوجة كما تلعب دوراً مهماً في الصفات الكيميائية والفيزيائية لدهن الحليب، حيث تكون أكثر عرضة للأكسدة كما أن لها القابلية العالية لتكوين عدد من المتناظرات وانتقالها من صورة لأخرى وتختلف نواتج التحليل باختلاف المتناظرات ذاتها كما تختلف درجة

جدول (27) الأحماض الدهنية غير المشبعة الأحادية الاصرة المزدوجة.

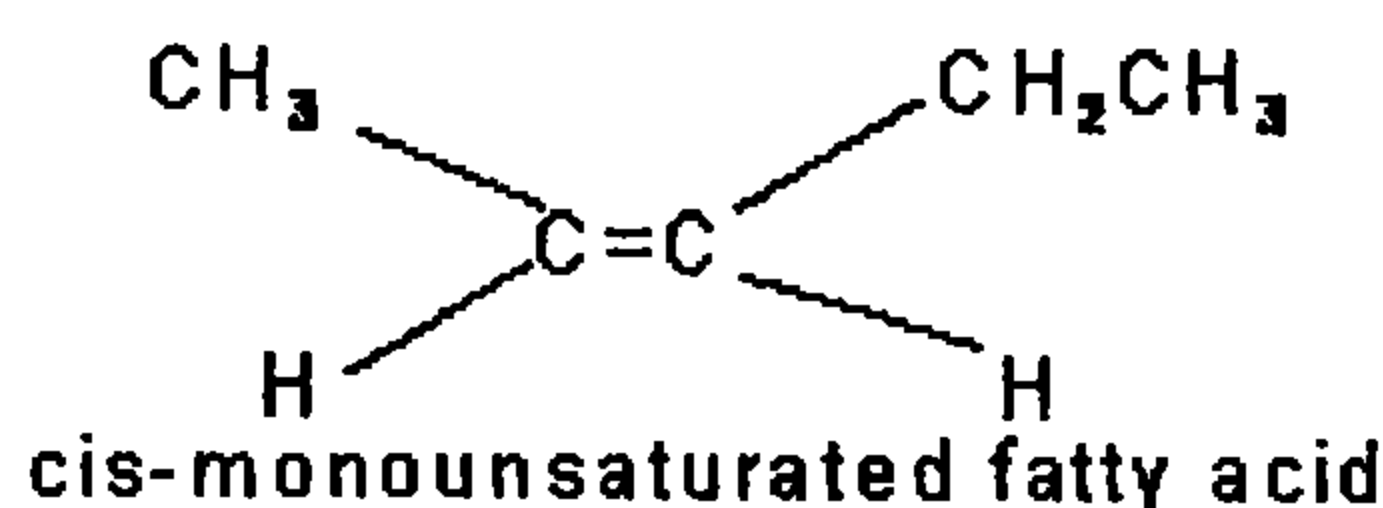
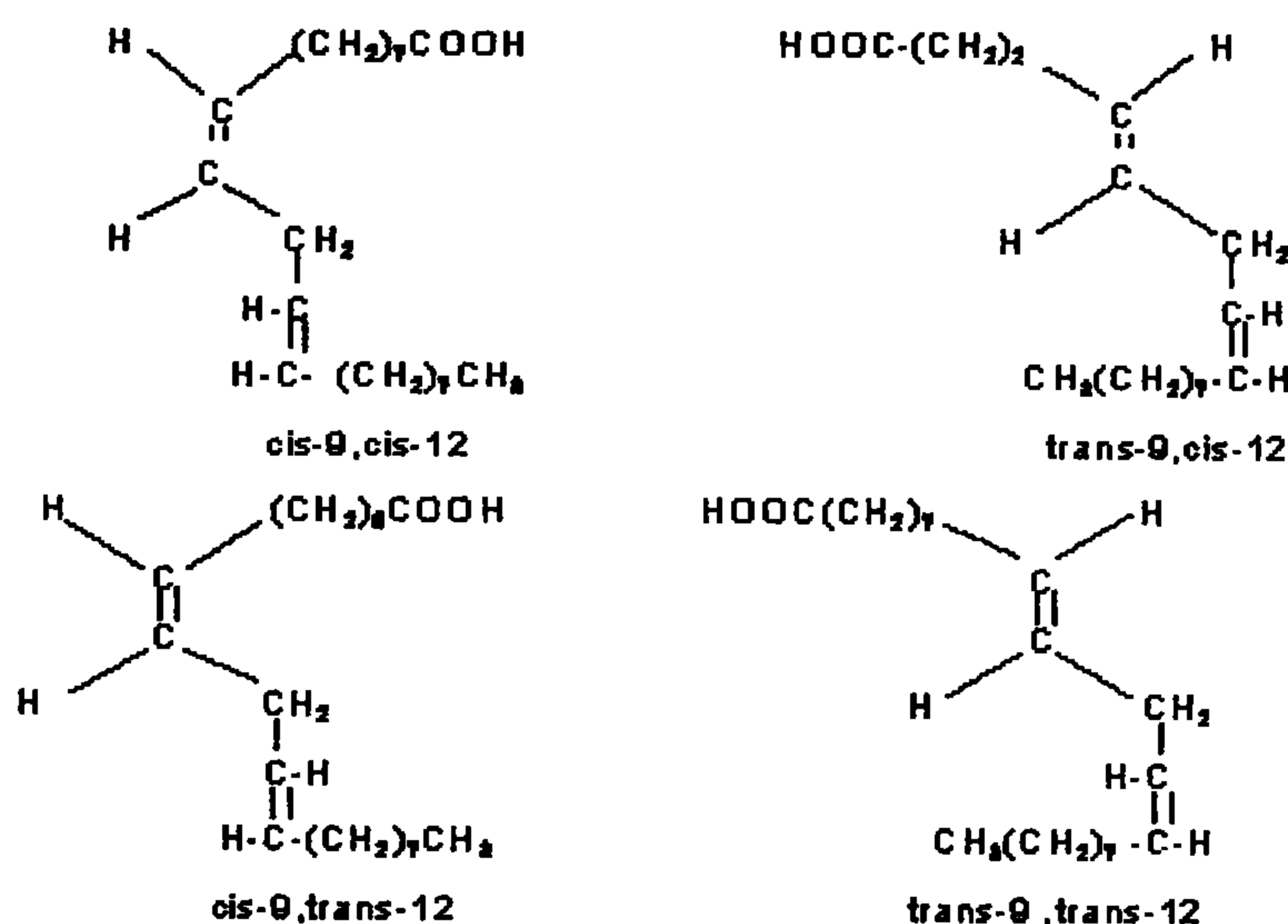
FATTY ACIDS	CARBON NO.	% OF MILK FAT
9-decaenoic acid	C10:1	0.08-0.5
9-cis-dodecenoic acid	C12:1	0.01-0.28
9-trans-dodecenoic acid	C12:1	0.01-0.28
11-dodecenoic acid	C12:1	0.01-0.28
Tridecenoic acid	C13:1	0.01-0.20
5-cis-tetra decenoic acid	C14:1	0.0075
6-cis tetra decenoic acid	C14:1	0.0050
7-cis-tetra decenoic acid	C14:1	0.0068
8-cis-tetra decenoic acid	C14:1	0.0045
9-cis-tetra decenoic acid	C14:1	0.72
Trans-tetra decenoic acid	C14:1	0.0076
13-trans-tetra decenoic acid	C14:1	-
Penta decenoic acid	C15:1	0.07-0.23
5-cis-hexa decenoic acid	C16:1	Trace
6- cis-hexa = = =	C16:1	0.021
7 -cis = = =	=	0.092
8-cis = = =	=	Trace
9-cis = = =	=	1.46
10-cis = = =	=	Trace
11-cis = = =	=	0.042
12-cis = = =	=	Trace
13-cis = = =	=	0.0099
5-trans = = =	=	0.0038
6-trans = = =	=	0.0140
7-trans = = =	=	0.012



FATTY ACIDS	CARBON NO.	% OF MILK FAT
8-trans = = =	=	0.0087
9-trans = = =	=	0.057
10-trans = = =	=	0.0013
11-trans = = =	=	0.0068
12-trans = = =	=	0.022
13-trans = = =	=	0.017
14-trans = = =	=	0.0078
6-cis hepta decenoic acid	C17:1	0.0092
7-cis hepta = =	=	0.0057
8-cis hepta = =	=	0.054
9-cis hepta = =	=	0.19
10-cis hepta = =	=	Trace
11-cis hepta = =	=	0.0078
12-cis hepta = =	=	Trace
trans hepta = =	=	
7-cis octa decenoic acid	C18:1	Trace
8-cis octa = =	=	0.42
9-cis octa = =	=	25.5
10-cis oct = =	=	Trace
11-cis octa = =	=	0.67
6-trans octa = =	=	0.03
7-trans = = =	=	0.024
8-trans = = =	=	0.097
9-trans = = =	=	0.31
10-trans = = =	=	0.32
11-trans = = =	=	1.08
12 trans = = =	=	0.12
13-trans = = =	=	0.32
14-trans = = =	=	0.27
15-trans = = =	=	0.21
16-trans = = =	=	0.23
Nona decenoic acid	C19:1	0.06
Gadoleic acid	C20:1	0.22
Heneicosenoic acid	C21:1	0.02
Erucic acid	C22:1	0.03
Tricosenoic acid	C23:1	0.03
Selacholeic acid	C24:1	0.1
Pentacosenoic acid	C25:1	0.0008
Hexacosenoic acid	C26:1	0.0008

انصهار الأشكال غير المتناظرة، فإن درجة انصهار حامض الأوليك هي 14م بينما حامض الإيلايديك هي 5, 15م، فإن الحامض الدهني غير المشبع ثنائي الإصرة المزدوجة يكون موقع الإصرة المزدوجة بين ذرات الكربون التاسعة والعاشرة وبين الثانية عشر

والثالثة عشر الذي له أربعة احتمالات مختلفة من المتناظرات المختلفة ومن تلك الاحتمالات cis-9, cis-12 أو cis-9, trans-12 أو trans-9, cis-12 أو 9-trans-9, trans-12 من تلك الأحماض الدهنية غير المشبعة الذي توجد في دهن الحليب هي من C10:1 لغاية C26:1 (جدول-27) ومن C14:2 لغاية C26:2 (جدول-28) ومن C18:3 لغاية C22:3 ومن C18:4 لغاية C22:4 ومن C20:5 لغاية C22:5 (جدول-29) تخلق الأحماض الدهنية غير المشبعة في الأنسجة الحية بواسطة إزالة أجزاء من ذرات الهيدروجين من مجموعتين مثيلية متجاورة حيث تعطي الاصرة المزدوجة Cis هي هيئة تركيبية هندسية والذي فيها ذرتي هيدروجين تبقى في جانب واحد من الذرتين.



تحدث الاصرة المزدوجة في الحيوانات الراقية بين ذرات الكربون التاسعة والعاشرة من ذرة الكربون الكربوكسيلية وهناك العديد من الأواصر من نوع Cis الذي تحدث في نفس جزيئة الحامض الدهني وفي الحيوانات الراقية، فأن المسالك الايضية تشير إلى أن كل اصرة مزدوجة تنفصل عن الذي بعدها بواسطة مجموعة مثيلين وهذه الأحماض الدهنية مختصرها هو PUFA، بعض الأحماض الدهنية غير المشبعة مع اصرة مزدوجة واحدة في مواقع معينة

في سلسلة الهيدروكربونات أساسية لإدامة صحة الحيوان وتطور الوظائف الفسيولوجية المعينة لأنها لا تخلق بواسطة الأنسجة

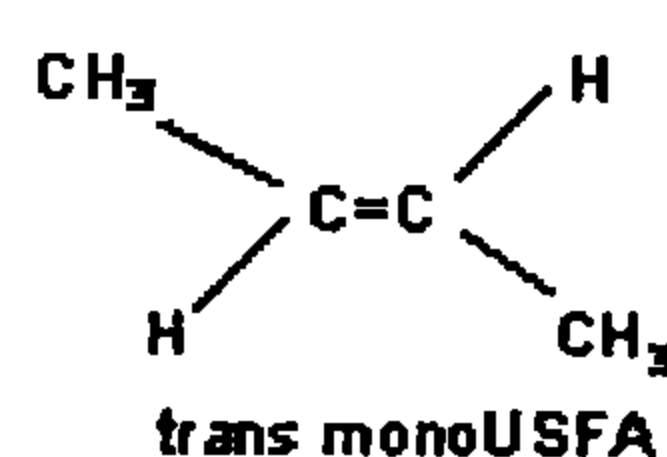
جدول (28) الأحماض الدهنية غير المشبعة ثنائية الاصرة المزدوجة (% من الدهن الكلي).

FATTY ACIDS	CARBON NO.	%
Tetra decadienoic acid	C14:2	0.04
Hexa deca dienoic acid	C16:2	0.02
Cis,cis-9,12 octa decatrienoic acid	C18:2	2.11
Cis,cis-9,15 = = =	C18:2	-
= = 10,15 = = =	C18:2	-
= = 11,15 = = =	C18:2	0.02
= = 8,15\8,12 = = =	C18:2	-
= = 7,15/6,12 = = =	C18:2	-
= = 6,15 / 6,12 = = =	C18:2	-
Cis,trans or trans,cis-11,16/11,15 = = =	C18:2	-
= = = =10,15/10,15 = = =	C18:2	-
= = = = 9,15/9,16 = = =	C18:2	-
= = = = 8,16/8,15/8,12 = = =	C18:2	0.44
Trans trans 12,16 = = =	C18:2	-
= = 11,16/11,15 = = =	C18:2	-
= = 10,16/10,15 = = =	C18:2	-
= = 9,16/9,15/9,13 = = =	C18:2	-
Eicosadienoic acid	C20:2	0.05-0.123
Docosadienoic acid	C22:2	0.01
Tetra cosa dienoic acid	C24:2	0.02-0.12
Hexa cosadienoic acid	C26:2	0.02

جدول (30) الأحماض الدهنية غير المشبعة ثلاثية ورباعية وخماسية الاصرة (%) من دهن الحليب الكلي).

FATTY ACIDS	CARBON NO.	%
Linolenic acid (all cis-9,12,15)	C18:3	0.38
Eicosatrienoic acid	C20:3	0.03-0.17
Docosatrienoic acid	C22:3	0.02-0.03
Octadecatetraenoic acid	C18:4	0.1
Arachidonic acid	C20:4	0.14
Docosatetraenoic acid	C22:4	0.05
Eicosapentaenoic acid	C20:5	0.4
Docosapentaenoic acid	C22:5	0.006

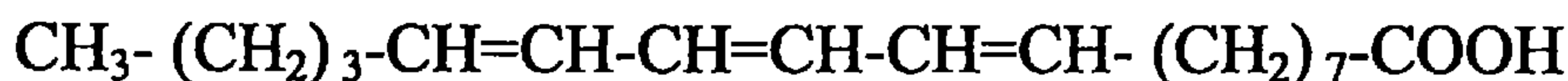
الحيوانية والذي يجب أن تجهز من المصادر النباتية وهي تعرف بالأحماض الدهنية الأساسية (EFA) essential fatty acids لذلك فإن كل EFA هي PUFA إلا أنه ليست كل PUFA تكون أساسية لأنها لا تملك اصرة مزدوجة في مواقع معينة من نوع cis أو trans، الأحماض الدهنية مع الأواصر المزدوجة المعاكسة هي trans حيث يكون تركيب الهيئة الهندسية موجود في الطبيعة وهي اقل شيوعا وهي أحماض دهنية أحادية عدم التشبع أو متعددة عدم التشبع والذي يمكن أن تملك أواصر مزدوجة مقترنة، يملك PUFA أواصر مزدوجة من نوع cis و trans في



نفس الجريئة، فإن trans-USFA تملك صفات فيزيائية بين المشبعة و cis-USFA، الاصرة المزدوجة من نوع trans تخلق سلسلة كربون مستقيمة مقارنة مع سلسلة كربون من نوع cis,trans، درجة انصهاره أعلى من cis وهناك عدة مصادر للأحماض الدهنية من نوع trans وهي:

1. المصادر الطبيعية: موجودة طبيعيا أما بشكل مركبات وسطية قصيرة السلسلة في المسالك الكيموحيوي خلال تخليق الأحماض الدهنية المشبعة أو منتجات نهائية ثابتة، فإن المركب trans-3-hexa decanoic acid وهي توجد بكميات قليلة

في بعض الزيوت Tung oil الذي يحتوي لغاية 80% من الأحماض الدهنية من نوع trans مثل trans-13-octadecatrienoic acid أو  $\alpha$ -eleostearic acid.



Cis-9, trans-11, trans-13-octadecatrienoic acid

2. الهدرجة: يمكن إنتاج الأحماض الدهنية من نوع trans بواسطة هدرجة حيوية للأحماض الدهنية متعددة عدم التشبع الغذائية في الكرش لحيوانات المجترة حيث تحتوي الأنسجة الحيوانية على أكثر من الأحماض الدهنية من trans حيث تحصل خلال الهدرجة الحيوية من نوع cis حيث يحصل تحويل في الموقع على طول سلسلة الكربون أو تغير في الهيئة التركيبية الهندسية cis حيث يحصل تحويل في الموقع على طول سلسلة الكربون أو تغير في الهيئة التركيبية الهندسية من نوع cis,trans ويكون محتوى trans منخفض في دهن الحليب في فصل الربيع مقارنة مع دهن الحليب في الصيف والذي يتراوح محتواها من 1-5,2% من C14:1 ومن 4,6-21% من C16:1 ومن 1,5-5,5% من C17:1 ومن 4,8-20,7% من C18:1، الأواصر المزدوجة في المتناظرات من نوع cis في المواقع التاسع وفي المواقع من 6-16 في C18:1 من نوع trans إلا أن أكثرها شيوعاً هو trans-11.

الأحماض الدهنية المتفرعة: تحدث في الحليب بكميات قليلة جداً وتقدر كمية الأحماض الدهنية المتعددة التفرع من 0,1-0,7% من الأحماض الدهنية طويلة السلسلة الكلية الذي مثل 2-4% من دهن الحليب الكلي الذي تحدث إما بشكل iso أو anteiso وهي تحدث بأشكال مختلفة مع تباين في درجة ونوع التفرع، عدد الأواصر المزدوجة، وجود مجاميع وظيفية أخرى، طول السلسلة وهي توجد بشكل مؤسّتر وتقسم إلى:

أ. الأحماض الدهنية مشبعة أحادية التفرع والذي تحدث إما بشكل iso أو anteiso، الصيغة التركيبية لها هي  $\text{CH}_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$  حيث أن n من 5 لغاية 15 ذرة كربون.

ب. الأحماض الدهنية المشبعة عديدة التفرع وهي تشمل:

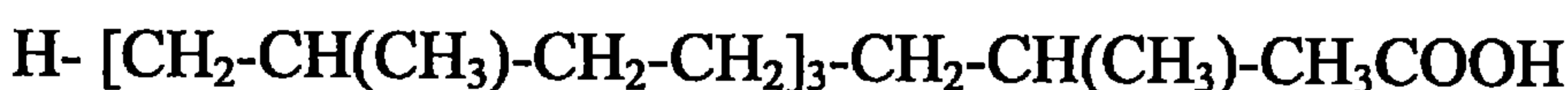
1. Farnesanoic acid: وهي ذات صيغة جزيئية  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$  أو ما يطلق عليها 3,7,11-trimethyl Dodecanoic acid.



2. **Pristanoic acid**: ذات صيغة جزيئية  $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{O}_2$  أو ما يطلق عليها 2,6,10,14-tetra methyl penta decanoic acid.



3. **Phytanic acid**: ذات صيغة جزيئية  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$  أو ما يطلق عليها 3,7,11,15-tetra methyl -2-hexa decanoic acid.



توجد الأحماض الدهنية المتفرعة لذرات الكربون من 10 لغاية 20 ذرة كربون مع تفرعات احادية، ثنائية، ثلاثية ورباعية (جدول -30).

**الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية**: يحتوي دهن حليب الابقار تراكيز منخفضة من الاحماض الدهنية الهيدروكسيلية 0,3% من الاحماض الدهنية الكلية موقع مجموعة الهيدروكسيل ويختلف موقع مجموعة الهيدروكسيل وبعضها تكون لاكتونات ويحصل تكوين احماض هيدروكسيلية في الموقع الرابع والخامس الذي يمكن تكوينها من كاما وسكما لاكتونات على التوالي، توجد بشكل متشابهات موقعية مختلفة وبأشكال مشبعة وغير مشبعة وهي توجد بشكل ألفا هيدروكسي، ذات عدد زوجي من ذرات الكربون وهي ذات صيغة جزيئية  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOH}-\text{COOH}$  وتشمل 2-hydroxy lauric acid , 2-hydroxy myristic acid, 2-hydroxy stearic acid ,

2-hydroxy palmitic acid, 2-hydroxy stearic acid, 2-hydroxy behenic acid 2-hydroxy lignoceric acid, 2-hydroxy arachidonic acid أما الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية الطرفية الهيدروكسيل من جهة المثل ذات صيغة جزيئية  $\text{HO}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  ومنها 14-hydroxy myristic acid 12-hydroxylauric acid, 16-hydroxy palmitic acid, 18-hydroxy stearic acid وهناك أحماض دهنية متعددة مجاميع الهيدروكسيل هي:

15,16-dihydroxy hexa decanoic acid , 9,10-dihydroxy octa decanoic acid 9,10-dihydroxy stearic acid , 12,15,16-

trihydroxy hexa decanoic acid وبعض الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية مثل تلك مجموعة هيدروكسيل في الموقع الرابع والخامس الذي تكون مولدات للاكتونات من نوع ألفا.

جدول (30) الأحماض الدهنية المتفرعة (% من دهن الحليب الكلي)

FATTY ACIDS	CARBON NO.	%
Methyl nonanoic acid	C10br	قليل جدا
Methyl decanoic acid	C11br	قليل جدا
Methyl undecanoic acid	C12br	0.1
Methyl dodecanoic acid	C13br	0.3-0.31
Methyl tridenoic acid	C14br	0.05-0.35
Methyl tetra decanoic acid	C15br	0.2-1.88
Methyl penta decanoic acid	C16br	0.12-0.75
Methyl hexa decanoic acid	C17br	0.3-1.91
Methyl hepta decanoic acid	C18br	0.02-0.20
Methyl octa decanoic acid	C19br	0.10
Methyl nona decanoic acid	C20br	0.01
4,8,12-trimethyl tridecanoic acid	C16br3	0.01
2,6,10,14-tetra methyl penta decanoic acid	C19br4	0.03
3,7,11,15-tetra methyl hexa decanoic acid	C20br4	0.10

وسكما وهي توجد بكميات قليلة جدا في دهن الحليب ويحتوي دهن حليب الأبقار تركيز منخفض من الأحماض الهيدروكسيلية والذي تقدر 0,3% من الأحماض الدهنية الكلية وتخلق الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية بواسطة أكسدة سكما للأحماض الدهنية.



Lactic acid



$\beta$ -hydroxybutyric acid



$\beta$ -dihydroxybutyric acid





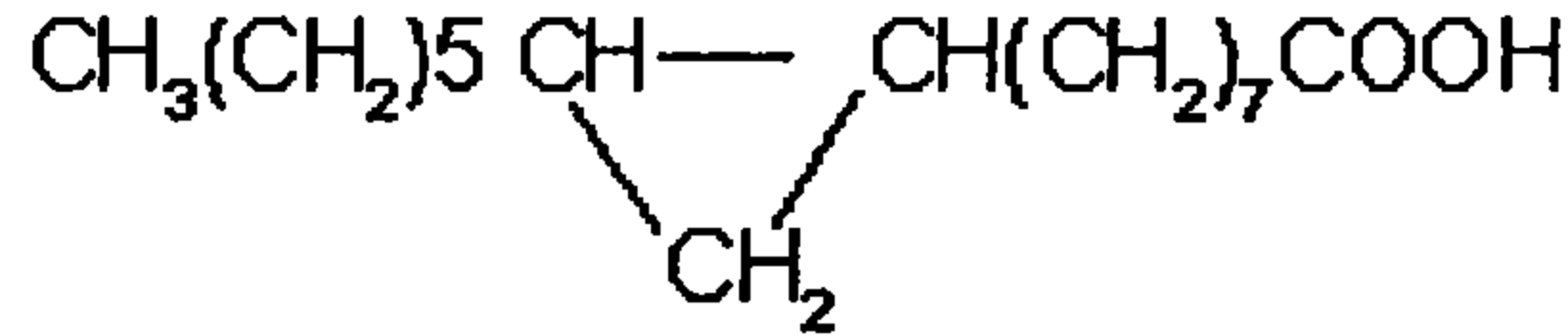
توجد بشكل متشابهات موقعية مختلفة وبأشكال مشبعة وغير مشبعة وهي توجد بشكل ألفا هيدروكسي، ذات عدد زوجي من ذرات الكربون وهي ذات صيغة جزيئية  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOH}-\text{COOH}$  وتشمل:

2-hydroxy lauric acid	2-hydroxy myristic acid
2-hydroxy palmitic acid	2-hydroxy arachidonic acid
2-hydroxy stearic acid	2-hydroxy lignoceric acid
2-hydroxy arachidonic acid	2-hydroxy behenic acid

**الأحماض الدهنية الكيتونية:** يحتوي دهن حليب الأبقار تركيز منخفض من الأحماض الدهنية الكيتونية 0,3% وتلك الأحماض الكيتونية مجموعة كربونيل  $\text{C}=\text{O}$  في مواقع مختلفة وعند تسخين الحليب يرتفع تركيز المثيل كيتونات في الجبن الأزرق خلال نشاط تأكسدي للفطر *Penicillium roqueforti* ويتحول الحامض الدهني في الموقع الثالث إلى مثيل كيتون  $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_3$  وهناك عدد من الأحماض الدهنية ذات المتشابهات الموقعية المختلفة والذي يمكن تقسيمها إلى ألفا وبيتا من الأحماض الكيتونية من نوع ألفا وذات صيغة تركيبية هي  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{COOH}$  حيث أن  $n$  من 7 لغاية 20 ذرة كربون أو من نوع بيتا وذات صيغة تركيبية  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  حيث أن  $n$  من 6 لغاية 20 ذرة كربون، ويحتوي دهن الحليب من 5 إلى 15 ميكرومول/غم كلسيريدات كيتونية مع وجود فقط 0.56-0.60 ميكروغرام/غرام من الكلسيريدات الكيتونية ومن الأحماض الدهنية الكيتونية هي المتشابهات 8,9,10,11,12,13 من حامض الستياريك الكيتوني مع كميات قليلة من كربون 10 لغاية 16 ذرة كربون مشبعة ويحتوي دهن حليب الأبقار تركيز منخفض من الأحماض الكيتونية يقدر 0,3% من الأحماض الدهنية الكلية والأحماض الكيتونية تلك مجموعة كربونيل في مواقع مختلفة والذي تتحول إلى كيتونات مثيلية في الجبن الأزرق من خلال نشاط تأكسدي للعفن *Penicillium roqueforti* وهي ناتجة عن التخليق غير الكامل أو عن طريق أكسدة بيتا.

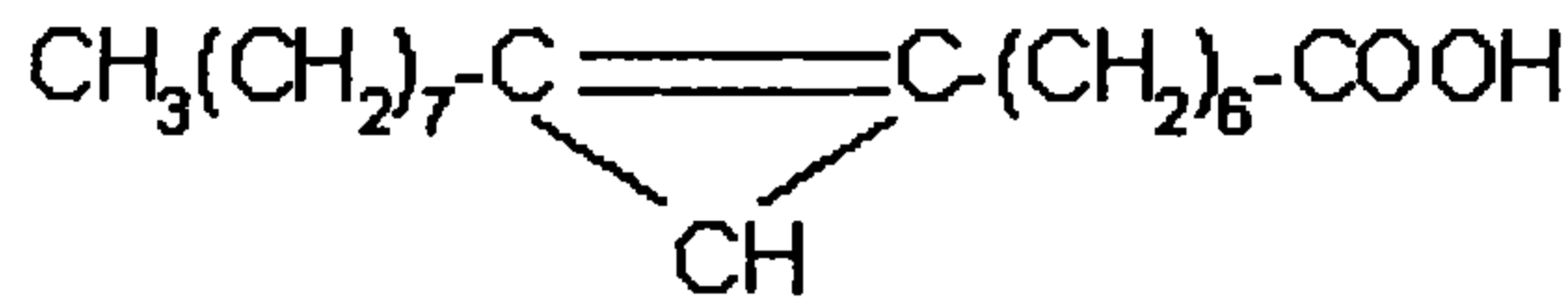
**الأحماض الدهنية الحلقية:** هي تلك الأحماض الدهنية التي تحمل مجاميع حلقية وهي من الأحماض الدهنية غير المشبعة مع ذرات كربون حوالي 20 وهي تلك حلقات ثلاثية في الجريئة وتوجد بكميات قليلة جدا في دهن الحليب ومن الأحماض الدهنية الحلقية هي *cis-*

أو 9,10-methylene hexa decanoic acid ذات صيغة جزيئية  $C_{17}H_{32}O_2$  ما يطلق عليه 17-cyclopropanoic acid .



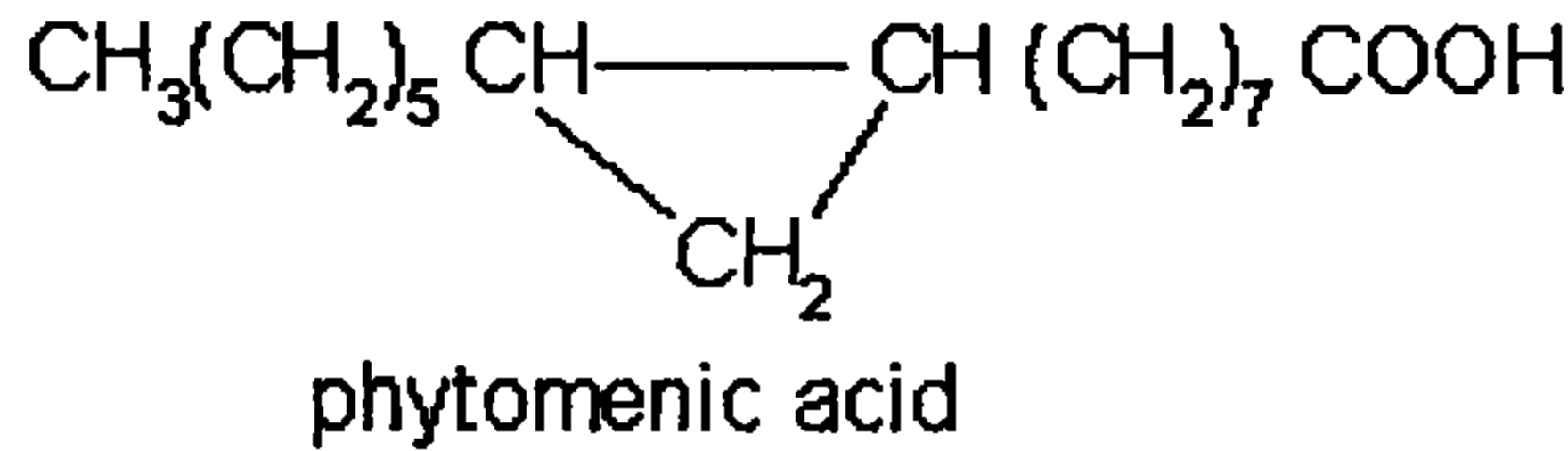
Cis-9, 10-methylene octa decanoic acid

أو الصيغة الجزيئية  $C_{19}H_{34}O_2$  ما يطلق عليه dihydro sterculic acid .



Cis-11, 12-methylene octa decanoic acid

أو الصيغة الجزيئية  $C_{19}H_{36}O_2$  ما يطلق عليها phytomenic acid .



العوامل الذي لها تأثير على تركيب دهن الحليب

العوامل الرئيسية الذي تكون مسؤولة عن التباين في اللبيدات المختلفة في الحليب تتضمن عوامل فسيولوجية مثل السلالة، الجنس، الفردية وعوامل بيئية مثل فصل السنة، درجة الحرارة وعوامل أخرى مثل مرحلة الحلب ونوع ومستوى العلف، فترة الحلب، عمر الحيوان والمرض وهذه العوامل تسبب تباين في توزيع الأحماض الدهنية بين اللبيدات المختلفة وهذا التباين يؤدي إلى اختلاف في الصفات الفيزيائية والكيميائية للبيدات المختلفة مثل ارتفاع محتوى حامض البيوتريك يعطي دهن طري وهش وناعم الملمس بينما

ارتفاع محتوى الستياريك يعطي دهن صلب وخشن الملمس ومن العوامل الذي لها تأثير على التركيب الكيميائي لدهن الحليب هي:

1. السلالة: دهن حليب الجرسى والجر نسي يحتوي نسبة مرتفعة من الأحماض الدهنية الطيارة مقارنة إلى دهن حليب الفريزيان، الايرشير والشورت هورن، الاختلافات الأساسية في محتوى حامض البيوتريك بينما محتوى حامض الاوليك المنتج بواسطة الهولستين والشورت هورن مرتفع مقارنة إلى الجرسى بينما الايرشير يكون متوسط.
2. الجنس: دهن الحليب يحتوي أحماض دهنية تختلف مع اختلاف الأجناس المختلفة (جدول -31).
3. التغذية: التغذية الطبيعية ودرجة التغذية لها تأثير على تركيب دهن الحليب، حيث تعتبر الأحماض الدهنية مثل حامض البيوتريك، الاوليك، الستياريك أكثر الأحماض الدهنية تغيراً، تغذية الحيوان تحت الظروف الطبيعية، فأن الأحماض الدهنية مع سلسلة كربون 16,16.18:1 هي الأحماض الدهنية الرئيسية في دهن الحليب إلا انه هناك تباين كبير في محتوى الأحماض الدهنية بسبب تغير في التركيب الكيميائي للعلف ومستوى التغذية ودعم العلف ببعض الزيوت النباتية، هناك بعض الأعلاف الذي تسبب زيادة في محتوى حامض الاوليك في الدهن مثل

جدول (31) محتوى الأحماض الدهنية في دهن حليب بعض الأجناس.

حامض دهني	ذرات كربون	أبقار	ماعز	جاموس	مهر	إنسان
حامض بيوتريك	4	3.57	3.00	5.10	0.40	0.40
حامض كابرويك	6	2.22	5.50	0.60	0.90	0.10
حامض كابريليك	8	1.60	2.80	0.90	2.60	0.30
حامض كابريك	10	1.88	1.00	1.00	5.50	1.70
حامض ليوريك	12	2.96	6.00	1.60	5.60	5.80
حامض ميرستيك	14	11.20	12.00	9.00	7.00	8.60
حامض بالمتيك	16	25.24	27.90	35.50	16.10	22.60
حامض ستياريك	18	11.90	6.00	15.30	2.90	7.70
حامض أركيديك	20	0.22	0.60	0.10	0.30	1.00
حامض أوليك	C18:1	30.00	22.10	20.50	42.40	36.20
حامض اللينوليك	C18:2	2.80	3.60	1.50	-	8.30
حامض اللينولينيك	C18:3	0.50	-	-	-	-

العلف الأخضر، كسب بذور الكتان، كسب بذور القطن، زيت الذرة، البقوليات، كسب بذور القطن، زيت العصفر الذي تخفض محتوى حامض البيوتريك في دهن الحليب، زيادة الأحماض الدهنية في الغذاء يسبب زيادة في نفس تلك الأحماض الدهنية في دهن الحليب أما نقص الغذاء من تلك الأحماض الدهنية يؤدي ذلك إلى انخفاض محتوى الأحماض الدهنية الطيارة وزيادة محتوى الأحماض الدهنية غير الطيارة وخاصة غير المشبعة في دهن الحليب. تحويل تغذية الحيوان من عليقة جافة إلى عليقة خضراء يؤدي إلى زيادة نسب الأحماض الدهنية غير المشبعة ونقص في الأحماض الدهنية المشبعة مثل حامض البيوتريك والستياريك مع زيادة في حامض الأوليك بينما الأعلاف الفقيرة بالزيوت النباتية والغنية بالكربوهيدرات تؤدي إلى نقص في حامض الأوليك وزيادة في الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة، يتركز زيت كبد الحوت أحماض دهنية غير مشبعة هي (10-20%) C16:1 (10-20%) C22:3-C22:4 (25-32%) 20:3 (25-35%) C18:1, C18:2, عند إضافته إلى العلف يخفض من تركيز الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة إلى النصف بينما C18:1, C20:3, C22:3, C22:4 تزداد عند دعم العلف بزيت العصفر الحاوي 81% حامض اللينوليك إلى الغذاء ويخفض إنتاج دهن الحليب مما يخفض نسبة الأحماض الدهنية المشبعة بينما يضاعف كمية الأحماض الدهنية غير المشبعة كالاتي C18:1 من 27.4 إلى 46.6%، C18:2 من 1.9 إلى 2.9%، C18:3 من 1.1 إلى 2.9% بينما C16:1 من 1.7 إلى 2.8، زيت بذور الكتان يزيد من الأحماض الدهنية التالية حامض الستياريك، الأوليك، اللينوليك، اللينولينيك وتخفيض الأحماض الدهنية من 4 لغاية 16 ذرة كربون، التغذية على زيت عباد الشمس يضعف تركيز الأحماض الدهنية غير المشبعة في دهن الحليب إلا أنه يزيد من نسبة حامض البالميتيك مع أنه لا يوجد في زيت عباد الشمس، يحتوي زيت جوز الهند حوالي 50% من الأحماض الدهنية ذات سلسلة الكربون 12. 85% من الحامض الدهني C18:1 يسبب زيادة في محتوى الحامض الدهني ذو ذرة الكربون 12 ولا يسبب زيادة في محتوى الأحماض الدهنية مع C18:1, C18:0 في دهن الحليب، إلا أن زيت بذور النخيل وفول الصويا تزيد محتوى الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع الحاوية ذرات كربون 18، العلف الأخضر يخفض حامض الليوريك، الميرستيك والپالميتيك في دهن الحليب ويزيد محتوى الستياريك، الأوليك إلا أن الزيادة في حامض اللينولينيك تكون مؤقتة بينما الأركيدونيك نادرا ما يتأثر.

4. وقت الحلب: يحتوي حليب الصباح من 2.0 – 0.5% أكثر دهن من حليب المساء عندما يتأخر حلب المساء مما يؤثر ذلك على تركيب الأحماض الدهنية في دهن

الحليب لأن زيادة محتوى الدهن يخفض الأحماض الدهنية غير المشبعة ويزيد من الأحماض الدهنية المشبعة.

5. مرحلة الحلب: يكون دهن الحليب منخفض في الأيام الأولى بعد الولادة ثم يرتفع مع تقدم مرحلة الحلب مما يؤثر على تركيب الدهن من الأحماض الدهنية، يحتوي اللبأ أكثر أحماض دهنية قصيرة السلسلة وطويلة السلسلة ذات 18 ذرة كربون مع اقل نسبة من الأحماض الدهنية متوسطة السلسلة من الحليب الاعتيادي، خلال فترة الحلب يتغير تركيب الأحماض الدهنية، تقل نسبة الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة بينما يزداد تركيز الأحماض الدهنية مثل الستياريك، الاوليك واللينولينيك بينما يقل محتوى اللينوليك خلال فترة الحلب.

6. فصل السنة: تحصل بعض التغيرات في تركيب الدهن خلال فصل السنة بسبب تأثير العلف (جدول -32)، من الجدول اعلاه يمكن ملاحظة ما يلي: هناك انخفاض عام في الأحماض الدهنية من 4 ذرة كربون لغاية 17 ذرة كربون خلال فصل الصيف بينما الأحماض الدهنية من 18 ذرة كربون تكون منخفضة.

7. موسم الحلب: تحصل بعض التغيرات في تركيب الدهن خلال موسم الحلب والذي يؤدي الى نقص الاحماض الدهنية الطيارة مثل البيوتريك تدريجيا من بداية الموسم حتى نهايته وبعد اسابيع من بدء مرحلة الحلب تزداد نسبة حامض الاوليك ببطء حتى نهايته والذي لها تأثيرات على الاحماض الدهنية الطيارة وخاصة البيوتريك الذي يقل تدريجيا مع تقدم مرحلة الحلب، حامض الاوليك غير منظم في بداية مرحلة الحلب الا انه يزداد تدريجيا مع تقدم عملية الحلب أي ان انتاج الاحماض الدهنية يختلف مع اختلاف مرحلة الحلب كالآتي:

جدول (33) التغيرات الفصلية في تركيب الأحماض الدهنية لدهن الحليب.

فصل الشتاء	فصل الصيف	
3.6	3.9	C4:0
2.1	2.5	C6:0
1.2	1.5	C8:0
2.5	3.2	C10:0
2.9	3.9	C12:0
9.7	11.7	C14:0
1.8	2.1	C14:1
1.3	1.5	C15:0
24.0	3.6	C16:0

فصل الصيف	فصل الشتاء	
2.2	1.8	C16:1
1.4	0.9	C17:0
8.8	12.4	C18:0
22.2	29.5	C18:1
2.0	2.1	C18:2
1.2	2.4	C18:3

1. انخفاض تدريجي في الحامض الدهني مع 4 ذرات كربون خلال مرحلة الحلب.
2. الاحماض الدهنية من 6 ذرات كربون لغاية 14 ذرة كربون ترتفع من اقل مستوى في بداية مرحلة الحلب الى اقصى حد في الاسبوع 6-10 بعد الولادة ثم تقل بعد ذلك
3. الاحماض الدهنية مع 16 ذرة كربون تتباين مع تقدم مرحلة الحلب.
4. الاحماض الدهنية مع C18:0, C18:1 تقل بسرعة خلال 6-8 اسابيع الاولى من مرحلة الحلب ثم تقل بعد ذلك ببطء.

8. مرض التهاب الضرع: يلاحظ ارتفاع محتوى الاحماض الدهنية الحرة الموجودة في الحليب نتيجة الإصابة بمرض التهاب الضرع ويشير الى ارتفاع نسبة الاحماض الدهنية من C4:0 الى C12:0 وانخفاض نسبة C16:0, C18:0 عند الإصابة بمرض التهاب الضرع كما لوحظ انخفاض في الاحماض الدهنية غير المشبعة وزيادة في الاحماض الدهنية المشبعة كما لاحظ انخفاض في C4:0, C6:0, C8:0 مع ارتفاع محتوى الاحماض الدهنية غير المشبعة 42% في الحليب المصاب مقارنة مع الحليب الاعتيادي 39,3% كما وجدت هناك زيادة في محتوى الاحماض الدهنية غير المشبعة وخاصة C18:1, C18:2, C16:1.

### فصل وتنقية الأحماض الدهنية في دهن الحليب

المكونات الرئيسية للدهون هي الأحماض الدهنية ففي حالة دهن الحليب تشكل 85% بينما الكلسترول 12,5% على أساس الوزن، الكلسترول عنصر غير متغير في جميع الدهون أما الأحماض الدهنية فهي قابلة للتغير ويتم فصلها عن اللبيدات بواسطة التحلل المائي مع القاعدة والذي تعرف بالتصبن حيث يتم تحليل عكسي للدهن لمدة عدة ساعات مع حساب كمية هيدروكسيد الصوديوم المذابة في الكحول الايثيلي وهناك عدة طرق يمكن أن

تستعمل لفصل الأحماض الدهنية بحالة أكثر أو أقل نقاوة من المعدنية أو التحليل للدهون ومن تلك الطرق هي التبلور الجزئي، لتقطير الجزئي، التقطير البخاري، تحضير وإزالة البروم من متعدد البروميدات، الكروماتوكرافيا، التبلور متعدد اليوريا، فصل أملاح الرصاص.

### 1. التبلور الجزئي Fractional crystallization: طريقة مختبرية تستعمل

لغرض تنقية الأحماض الدهنية بواسطة التبلور من المذيب وتعتبر أكثر الطرق استعمالاً والأساس يعتمد على حالة الأحماض الدهنية عندما تكون كميتها أكثر من المذيب ويتم ذلك بتسخين خليط حتى يحصل توازن ومن ثم إزالة الزيادة من المذيب بواسطة الترشيح فالوقت اللازم للتبلور وانتاج البلورات يتوقف على التبريد والتسخين وتحت الظروف المناسبة يمكن الحصول على نفس النتيجة بواسطة إذابة المذاب في مذيب بدرجة حرارة الغرفة ومن ثم التبريد إلى درجة حرارة منخفضة ونتيجة خفض درجة الحرارة يمكن جمع الجزيئات الذي يحصل تبلورها من المذيب وتستعمل درجة حرارة تتراوح بين 20-70°م ومن المذيبات المستعملة هي الأسيتون، الإيثر البترولي، الإيثانول وتستعمل هذه الطريقة لفصل الأحماض الدهنية المشبعة عن غير المشبعة وتتضمن تبلور الأحماض الدهنية من الأسيتون في -30°م وتحت تلك الظروف تتبلور الأحماض الدهنية المشبعة بينما يحتوي الراشح الأحماض الدهنية غير المشبعة

2. التقطير البخاري: تكون ضرورية للأحماض الدهنية الطيارة وذلك لتقدير بعض الخواص الكيميائية لدهن الحليب مثل رقم ريجارت - ميسل، رقم بولنسكي حيث يستعمل الأول لقياس كمية الأحماض الدهنية الطيارة والذائبة في الماء مثل حامض البيوتريك والكابرويك بينما الثاني لقياس الأحماض الدهنية الطيارة وغير الذائبة في الماء مثل كابروليك وكابريك ويجب معرفة أن طريقة التقطير البخاري غير مناسبة لفصل الأحماض الدهنية لان كميات من الأحماض الدهنية مثل الليوريك، الميرستيك، البالمتيك والستياريك تنقطر مع الكابريليك والكابريك ونسبة قليلة من حامض الكابريليك توجد مع رقم ريجارت - ميسل.

### 3. التقطير الجزئي Fractional distillation: تعتبر من الطرق الأساسية لتنقية

اللبيدات حيث يتم تحضير استرات المثلل للأحماض الدهنية والذي يتم تقطيرها جزئياً وذلك لأن درجة غليانها أقل من الأحماض الدهنية الحرة مما يجعل استرات المثلل أكثر ثبات بالحرارة من الأحماض الدهنية الحرة وبصورة خاصة فان الأحماض الدهنية غير المشبعة والذي يمكن ملاحظتها بالجدول الخاص بصفات الأحماض الدهنية المشبعة



حيث تكون استرات المثليل للأحماض الدهنية الموجودة في دهن الحليب ذو درجات غليان تختلف عن الأحماض الدهنية المكونة لها وكفاءة فصل الاسترات تقدر بواسطة التقطير وتتوقف العوامل الأساسية لكفاءة تلك العملية على ارتفاع العمود في جهاز التقطير وكمية المواد المقطرة خلال فترة من الزمن.

4. تحضير وإزالة البروم من متعدد البروميدات: تستعمل تلك الطريقة لفصل الأحماض الدهنية غير المشبعة عن الأحماض الدهنية المشبعة والذي لها نفس طول السلسلة والوزن الجزيئي مثل 9-decanoic acid من كربون رقم 10 لجزيئه استر المثليل للأحماض الدهنية للحليب حيث تتم معاملة الكربون 10 لجزيئه الاستر مع البروم وفي تلك الحالة، فإن الحامض الدهني غير المشبع يضيف بروم إلى الاصرة المزدوجة لكي يكون بروم ثنائي مع بقاء الاسترات المشبعة بدون أي تغير وإضافة البروم يؤدي إلى رفع درجة غليان الاستر للحامض الدهني غير المشبع مما يحصل التقطير الجزئي لمشتقات البروم الثنائية اسهل من مادة الاستر حيث يعامل الاستر للبروم مع الخارصين وحامض الهيدروكلوريك في الكحول المثليلي لانتاج استرات المثليل للحامض الدهني غير المشبع حيث يمكن الحصول على الحامض الدهني الحر بواسطة التحلل طائي للاستر، استعملت هذه الطريقة لتحديد موقع الرابطة المزدوجة في حامض الاركيدونيك بين المواقع (5,6), (8,9), (11,12), (14,15).

5. تبلور معقدات الأحماض الدهنية -اليوريا: تتكون معقدات بلورية من الأحماض الدهنية عند إضافة محلول اليوريا الكحولي حيث تتبلور اليوريا جزئيا من المحلول بسبب اختلاف درجة الحرارة وتستعمل هذه الطريقة بصورة خاصة لفصل الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع وذلك لان اليوريا تكون أكثر ذوبانا من الأحماض الدهنية المشبعة كما أن اليوريا مع الأحماض الدهنية غير المشبعة تمنع حدوث الأكسدة.

6. فصل أملاح الرصاص: تستعمل هذه الطريقة لفصل الأحماض الدهنية غير المشبعة عن المشبعة وتتضمن تحضير أملاح الرصاص وتختلف الأملاح في قابلية ذوبانها في الكحول أو الايثر والأملاح غير الذائبة للرصاص ترتفع للأحماض الدهنية المشبعة الصلبة بينما الذائبة تنفصل عن الأحماض الدهنية غير المشبعة السائلة، وقد استعملت لفصل الأحماض الدهنية المشبعة عن غير المشبعة.

7. الفصل الكروماتوكرافيا الورقي: هناك طرق مختلفة لفصل الأحماض الدهنية بواسطة استعمال الكروماتوكرافيا الهدف منها تحليل خليط الدهن إلى مكوناته تحت ظروف مناسبة حيث يتم فصل كل حامض على حدة أو فصل مكونات الدهن المختلفة عن بعضها البعض الآخر، أساس الفصل يعتمد على قابلية المادة لتوزيع نفسها بين

حالتين أحدهما تكون ثابتة الحركة والأخرى مستمرة الحركة فالحالة المتحركة هي السوائل الاعتيادية أو الغازات بينما الحالة الثابتة هي الأجسام الصلبة أو الصلبة المغطاة بالسوائل وهناك طرق عديدة من الكروماتوكرافيا هي:

- ✓ الفصل الكروماتوكرافيا الورقي paper chromatography.
- ✓ الفصل الكروماتورايفيا الغازي السائل gas liquid chromatography.
- ✓ الفصل الكروماتوكرافيا العمودي column chromatography.
- ✓ الفصل الكروماتوكرافيا ذو الطبقة الرقيقة thin layer chromatography.
- ✓ الفصل الكروماتوكرافيا ذو الحالة البخارية
- ✓ الفصل الكروماتوكرافيا ذو الحالة البخارية

تلاقي بعض الصعوبات مثل ارتفاع درجة الغليان للأحماض الدهنية ذات الوزن الجزيئي المرتفع ثم وجودها بشكل جزيئات ثنائية في حالة بخار ويمكن التغلب على تلك الصعوبات باستعمال المثليل.

✓ الفصل الكروماتوكرافيا الغازي: تعتبر هذه الطريقة من افضل وادق الطرق المستعملة لفصل أجزاء الدهن المختلفة عن بعضها البعض الآخر وتعريفها وتقدير كميتها، حيث يتم فصل الدهن بواسطة مروره خلال أوساط متعددة الحالات واعتياديا تحتوي على حاله متحركة وحالة ثابتة وعند مرور العينة خلال تلك الحالات تتوزع مكوناتها توزيعا اختياريا بين الحالة المتحركة التي تكون مادة سائلة أو مادة غازية وبين الحالة الثابتة الذي تكون مادة صلبة أو سائلة تحيط المادة الصلبة ذات الدقائق الصغيرة والمادة السائلة تغلف المادة الصلبة، حيث يكون التوزيع اختياريا حيث تتحرك المكونات بسرعات مختلفة أثناء مرورها بتلك الحالات، عند استعمال تلك الطريقة لتحليل الدهون، فإن الحالة المتحركة تكون غاز غير فعال مثل النيتروجين، الهليوم أما الحالة الثابتة عبارة عن مادة سائلة تغلف دقائق كروية صغيرة الحجم من مادة غير فعالة وبعد تحضير الحالة غير الثابتة تعبأ داخل أنابيب ذات أقطار 1/4, 1/2, 1/8 مصنوعة من الحديد الغير قابل للصدأ وبأطوال مختلفة حسب طريقة العمل وأحيانا تستعمل أنابيب زجاجية ذات أقطار دقيقة هذا الغرض تلوى هذه الأنابيب على شكل حلزون لتناسب حجم الغاز المستعمل أما المادة التي تستعمل لغرض فصل استرات الأحماض الدهنية يتكون إما diethylene glycol أو diethylene glycol succinate وتتم طريقة العمل باستخلاص

دهن الحليب ومنتجاته المختلفة ثم فصل دهن الحليب إلى مكوناته الرئيسية مثل الدهون المتعادلة والفوسفوليبيدات الذي تنفصل إلى مكوناتها الثانوية ثم يجري لها تحليل إلى مكوناتها من الأحماض الدهنية ثم تحويل الأحماض الدهنية إلى استرات لغرض الفصل بواسطة الكروماتوغرافيا الغازي وبعض الأحيان تستعمل الكلسيريدات الثلاثية بدون تحليل ويتم ذلك بواسطة ذوبانها في مذيبات مختلفة ثم حقنها داخل الجهاز حيث يكون أنبوب الحقن مسخن إلى درجات حرارية حسب طريقة الفصل المستعملة عند الحقن، فعند الحقن تتحول العينة إلى بخار خلال أنبوب الفصل وبسرعة معينة تعتمد على سرعة مرور الغاز داخل الأنبوب الخاص وبعد ذلك تمر في الجزء الكاشف detector الذي يكون من نوع  $H_2$ -flame ionization الذي يحترق فيه الهيدروجين مع الأوكسجين لتكوين شعلة تحرق مكونات العينة مما تتأين الذي يتم نقلها بواسطة جهاز خاص إلى مسجل recorder وتسجيل النتائج على شكل خط بياني يكون ارتفاعها ومساحتها حسب تركيز الأحماض الدهنية الموجودة في العينة حيث يظهر أولاً المذيب بشكل خط مستقيم ثم تليه مكونات العينة حسب درجة فصلها، الوقت الذي يمر منذ ظهور خط المذيب إلى حين ظهور المكونات يعرف retention time وبهذه الطريقة يقدر الوقت لكل واحد من مكونات الخليط المراد فصله ولغرض التعريف تستعمل أحماض دهنية معروفة يقدر لها الوقت وباستخراج الأوقات لمكونات الدهن حيث ترسم على ورق بياني مع التركيز حيث تستعمل النتائج المستحصل عليها من الأحماض الدهنية غير المعروفة لتحريفها بواسطة الرسم البياني المستحصل عليه بواسطة الأحماض الدهنية المعروفة أما التقدير الكمي ثم يقارن أو يتم حقن كمية معروفة من حامض معين وقياس مساحة الخط البياني مع مساحة الخط البياني المراد تقديره كمياً أو تقدر المساحة الكلية لجميع الخطوط البيانية للأحماض الدهنية ثم لكل حامض على حدة وتستخرج منه نسبة الحامض الدهني بالنسبة للمجموع، أن سرعة ظهور الخطوط البيانية في المسجل أو سرعة وصول الحامض الدهني إلى الكاشف يتوقف على: طول السلسلة في الحامض الدهني، أي عدد ذرات الكربون، عدد الأواصر المزدوجة وتفرع السلسلة، الحامض الدهني قصير السلسلة يظهر أولاً وعند تساوي عدد ذرات الكربون، فإن الحامض الدهني ذو السلسلة المتفرعة يظهر أولاً والحامض الدهني الذي ترتفع فيه الأواصر المزدوجة تظهر أخيراً ومن محاسن تلك الطريقة هي ذات حساسية عالية حيث تفسح المجال لفصل المكونات بكميات قليلة جداً في الخليط كما يمكن إعادة استعمال العمود مرة ثانية وثالثة ... الخ.

كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة: تستعمل هذه الطريقة لفصل مكونات الدهن بصورة خاصة وتستعمل في تجزئة مكونات اللبيدات في تحضيرها بصورة نقية حيث تستعمل لفصل الأحماض الدهنية حسب طول السلسلة، وجود الأواصر المزدوجة، الأشكال المتناظرة وغير المتناظرة وكذلك فصل الفوسفوليبيدات إلى أنواعها المختلفة باستعمال مذيبات مختلفة وحسب قوة الاستقطاب وتتضمن طريقة الفصل بواسطة غسل الشرائح الزجاجية (20×20 سم، 20×10 سم، 20×5 سم) جيدا ثم تجفف لكي تكون جاهزة لعملية الأكسدة بالمادة الماصة ومن المواد المستعملة هي سليكا جل واو كسيد الألمنيوم الذي يحتوي مواد رابطة مثل كبريتات الكالسيوم وهذه المواد لها القابلية لتكوين طبقة خفيفة تلتصق على الزجاج عند الأكسدة بها حيث توجد عينه مناسبة من السليكا جل مع ضعف وزنها ماء ويعمل المحلول المضاف فوق الزجاج ويكسى به باستعمال أنبوب زجاجي أو يستعمل جهاز خاص لهذا الغرض تسطر على القطع الزجاجية وعلى طبقة الأكسدة يتراوح ما بين 0.25-2.0 ملم ويحدد أما بلصق شريط لاصق بالسلك المطلوب فوق حافتي القطع الزجاجية قبل أكسائها عند استعمال الأنبوب الزجاجي أو يتحدد السلك بواسطة جهاز خاص لهذا الغرض ثم تترك القطع الزجاجية لتجف ثم توضع في فرن بدرجة 150 م لمدة ساعة واحدة لاعدادها للاستعمال وبعدها تحفظ في أناء تجفيف مغلق لمنع امتصاص الرطوبة وتترك لحين استعمالها عند استعمال تلك القطع الزجاجية المغطاة بطبقة رقيقة تزال هذه المادة من الزجاج قبل استعمالها لمسافة 5 ملم من كل جانب ومن قعر الزجاج وذلك للحصول على نتائج صحيحة عند الاستعمال، حيث تخطط قطع الزجاج في مواقع معينة، توضع نقاط معينة ثم إضافة العينه المستعملة للتحليل، حيث تذاب كمية من المحلول حوالي 5 ميكرو لتر بواسطة ماصة خاصة ثم توضع في المكان المحدد للعينه وعلى شكل بقعة صغيرة، يجب أن تكون اصغر ما يمكن ويسيطر على ذلك بالإضافة التدريجية والتجفيف وقد تضاف كمية اكبر على شكل خط على طول الزجاج إذا كان الغرض الحصول على نواتج الفصل لأغراض تحليلية أخرى وفي هذه الحالة تسمى preparative TLC ثم توضع الحافة الحاوية على العينه في وسط خليط المذيبات المستعمله الموضوع داخل وعاء مغلق يحتوي المذيبات اللازمة ويلاحظ أن تغمر حافة الزجاجية المكسية دون العينات داخل المذيبات بنسبة 1:3:7 من الايثر البترولي: الايثر الايثيلي: حامض الخليك على التوالي وبعد وصول خليط المذيبات إلى الحافة العليا من الزجاج بسبب الامتصاص من قبل مادة الأكسدة يتوقف العمل وترفع القطع الزجاجية من إناء المذيبات وتجفف بواسطة نفخها بواسطة هواء حار حيث تسير مكونات الدهن للأعلى بمسافات مختلفة حسب توزيع الحالة الثابتة

والمتحركة وبعد التجفيف تستعمل مواد كيميائية تتفاعل مع مكونات الدهن لتعطي ألوان يمكن تمييزها بوضوح حيث ترش قطع الزجاج بواسطة محاليل كيميائية مثل:

1. محلول 50% حامض الكبريتيك المشبع بواسطة ثاني كرومات البوتاسيوم وبعد التجفيف توضع القطع الزجاجية في فرن بدرجة 150م لمدة من 3 دقائق إلى 30 دقيقة.
2. محلول 0,05% أمين احمر Redamine في 95% كحول ايثيلي وبعد التجفيف تلاحظ البقع تحت الأشعة فوق البنفسجية.
3. وضع قطع الزجاج في وعاء مشبع ببخار اليود.

يتم قياس RF بعد أن توضع البقع أو مكونات الدهن المنفصلة ثم تقاس المسافة من البداية إلى البقعة ثم تقاس المسافة التي وصل لها الخليط ثم قسمة المسافة الذي وصل لها الخليط على المسافة الذي وصلت لها مكونات الليبيدات للحصول على RF الذي يقارن مع RF معلوم لغرض التعريف ويمكن فصل الأحماض الدهنية طبقا لعدد وشكل الأواصر المزدوجة حيث تفصل إلى أحماض دهنية مشبعة أو غير مشبعة، متناظرة أو غير متناظرة سواء كانت أحادية، ثنائية أو ثلاثية عدم التشبع أو التجزئة الكيميائية للأحماض الدهنية ثم تقدير تلك الأجزاء بواسطة الكروماتوغرافيا الغازي بالاشتراك مع قياس الطيف في الحليب، الأحماض الدهنية غير المشبعة الأحادية غير المتناظرة تكون 21% من الأحماض الدهنية غير المشبعة الأحادية الكلية والذي يكون محتواها منخفض في حليب الرضيع ومرتفع في حليب الصيف وهي تتضمن C14:1 من 1-5.1%، C16:1 من 1-6.1%، C17:1 من 1,5-5,5%، C18:1 من 4,8-20,7، الاصرة المزدوجة في الأشكال المتناظرة تكون بصورة رئيسية في الموقع 9 في كل الأحماض الدهنية، أما توجد الأشكال غير المتناظرة في الموقع من كربون 6 إلى 16 من الحامض الدهني ذو السلسلة C18:1 والأكثر شيوعا في الموقع 11، فصل أصناف الليبيدات الرئيسية بواسطة الفصل الكروماتوغرافي ذو الطبقة الرقيقة باستعمال مذيب مناسب من الهكسين: اثيل ايثر: حامض الخليك بنسبة 80:20:2.

**الستيرولات Sterols:** مركبات دهنية لا تذوب في الماء ولا تكون فعالة سطحيا وهي وهي ترتبط مع الفوسفوليبيدات، وهي مواد غير متصبنة بالقلويات وبهذه الطريقة يمكن فصلها عن الدهون الأخرى، أكثرها شيوعا هو الكولسترول وهي من المركبات الذي تعرف بالكحولات الصلبة أو الستيرولات الذي تحتوي نوية phenanthrene المرتبطة مع cyclopentane، 95% من الستيرولات في الحليب هو الكولسترول بالإضافة إلى وجود

كميات قليلة من بيتا سيتوستيرول، لانوستيرول، دي هايدرو لانوستيرول، 7- دي - هايدروكولسترول، كميتها تعتمد على طبيعة الغذاء، مرحلة الحلب وهذه المركبات تكون قليلة الذوبان في الكحول البارد أو الايثر البترولي وذائبة في الكحول الساخن ومعظم المذيبات العضوية الأخرى.

**فصل الستيرولات:** يمكن فصل الستيرولات غير المشبعة عن المشبعة على أساس ان البروميدات للستيرول تترسب مع دييجتونين Digitonin لانه عند إضافة البروم على ذرة الكربون 6 غير المشبعة يسبب ترسيب الستيرولات المشبعة ويمكن الحصول على الكولسترول خالي من الستيرولات المشبعة بواسطة إزالة البروم وعند معاملة الكولسترول مع الأحماض القوية وتحت الظروف الاختزالية فانه يعطي سلسلة من الفاعلات اللونية ومثال ذلك التفاعل المعروف لبرمان - بار كارا الذي يمكن الحصول عليه بإذابة بلورة من الكولسترول في 2 مل كلوروفورم ثم إضافة 10 قطرات من acetic anhydride وقطرة من حامض الكبريتيك المركز مما ينتج لون قرمزي - وردي سرعان ما يتحول إلى لون أزرق بينما تتلخص الطريقة الكمية لتقدير الكولسترول في الحليب بواسطة ترسيبة مع دييجتونين لكي يمكن فصل الكولسترول عن اللبيدات الأخرى وكذلك المواد المرتبطة غير المترسبة في الدليل ثم حساب الستيرول من وزن المترسب، هناك طريقة دقيقة تستعمل فيها محاليل تتفاعل مع الكولسترول كي تعطي لونا يمكن قياسه بجهاز قياس الألوان أو الطيف على طول موجي معين.

### أنواع الستيرولات

أ. الكولسترول: هو المكون الرئيسي للمواد غير المتصبنه من دهن الحليب الذي يمثل الجزء الرئيسي من الستيرولات في دهن الحليب < 95% من الستيرولات الكلية و ~ 30% من الدهون الكلية ويكون محتواها منخفض مقارنة مع الاغذية الأخرى، بالرغم من كونه جزء ثانوي من دهن الحليب إلا انه مركب أساسي لحليب الحيوانات اللبونه، اصل الكولسترول في الحليب من الغذاء أو يتركب بواسطة أنسجة الغدد اللبنية وهناك تباين بسبب العوامل الغذائية الجوية والبيئية، يقع الكولسترول بصورة رئيسية في غلاف حبيبة دهن الحليب وهو يكون 0,4-7,5% من دهن غلاف حبيبة دهن الحليب ويعتقد انه يوجد بشكل حر أو مؤسّر وهناك تباين حول وجوده أو عدم وجوده بشكل حر ومؤسّر، حيث أن معظم الكولسترول في الحليب يوجد بشكل حر 85-90% إلا أن الجزء المتبقي يوجد بشكل مؤسّر > 10% بشكل استرات

الكولستيرول وهو غالبا ما يرتبط مع الأحماض الدهنية طويلة السلسلة ويشكل من 10 الى 15% من الكولستيرول الكلي في الحليب حيث أن الشكل المؤستر يوجد في غلاف حبيبة الدهن وهو عالي القطبية حيث يذوب كليا في دهن نواة الحبيبة، ان كمية قليلة منه يوجد على الطبقات السطحية للغلاف، وجود ذرات الكربون غير المتماثلة في الموقع 3، 8، 9، 10، 13، 17 و 20 تعطي نشاط أو صفة ضوئية للجزيئة حيث تكون نتيجة النشاط الضوئي -34,3 في الكلوروفورم -29 و -31,1 في الايثر بالإضافة إلى ذلك يبين عدد من التفاعلات بسبب وجود الاصرة المزدوجة بين ذرات الكربون أو وجود مجموعة كحول ثانوية، يلعب دوراً مهماً في ثبات التداخلات المحبة للدهن في الغلاف كما يعتبر مادة أولية في تصنيع أحماض الصفراء والهرمونات كما يلعب دوراً مهماً في نقل الدهن ومن مكونات الأنسجة العصبية كما يلعب دوراً مهماً في تصنيع الأحماض النووية، الشكل المؤستر يلعب دوراً مهماً في تركيب الدهون، كما يعتبر مصدر رئيسي للأحماض الدهنية الأساسية، يمكن تقدير الكولستيرول كمياً، وزنياً، لونياً وكروماتوكرافياً بواسطة الكروماتوكرافيا العمودي، كروماتوكرافيا ذي الطبقة الرقيقة أو الغازي باستعمال حامض السيلسيليك، يختلف محتوى الكولستيرول في الحليب بين الأجناس المختلفة (جدول -33) وهو يقدر 5% من الدهن الكلي مقارنة إلى 97-98% بشكل كلسيريدات ثلاثية، الشكل المؤستر يشكل 10-12% من الكولستيرول الكلي حيث أن محتواه 0.31, 0.3, 0.25, 0.6, 1.6% من الدهن الكلي في حليب الأبقار، الجاموس، الإنسان، الخنزير والأرنب على التوالي حيث أن محتوى الشكل المؤستر يكون مرتفع في اللبأ 1,5 ملغم/يوم بينما الحليب بين اللبأ والاعتياي يقل مع تقدم مرحلة الحلب إلى 0,7 ملغم/يوم، يوجد الشكل المؤستر بكمية قليلة في الحليب من الأبقار والإنسان هي 0,1، 0,06% في حليب الجاموس والخنزير بينما في حليب الجاموس والأبقار هي 3,6 و 2,99% من الدهن الكلي على التوالي ويحتوي دهن حليب الأبقار 0,24% كولستيرول حر بينما الدهن

جدول (33) محتوى الكولسترول في الأغذية المختلفة (ملغم \ 100غم).

الغذاء	محتوى	الغذاء	محتوى	الغذاء	محتوى	جبن	محتوى
حليب أبقار	13	حليب خض	2	بيض	500	زبد	230
حليب إنسان	20	حليب مكثف	30	صغار بيض	1500	سمك	50
حليب ماعز	10	حليب فر مجفف	20	دماغ	3100	لحم	80
حليب أغنام	11	حليب كامل مجفف	100	كبد	280	قشطة	90
حليب فرز	2	زيت كبد الحوت	5000	صوصج	90		

الحر من حليب الجاموس يملك 0,22% بينما يحتوي الدهن الحر من حليب الجاموس 0,66% من الكولسترول المؤسّر بينما الأبقار 0,45% وأخيراً أما الدهن الحر فإنه يملك من 80 – 85% بشكل حر بينما حوالي 15-20% بشكل مؤسّر، محتوى الكولسترول في الحليب، الحلب الفرز، القشطة 10% دهن، قشطة 20% دهن، قشطة 40% دهن هي 0,032، 0,06، 0,12، 0,007، 0,014 و 0,002% من دهن الحليب الكلي وهو يمثل 40 ملغم \ 100غم حبيبات دهن أو 2% من الغلاف الكلي أو 0,02-4% من المادة الجافة للغلاف، محتوى الكولسترول منخفض في دهن الحليب مقارنة إلى الدهون الحيوانية الأخرى والمواد الغذائية الأخرى (جدول-33)، يعتبر حليب الإنسان مصدر فقير بالكولسترول بينما صفار البيض، الدماغ، زيت كبد الحوت من المصادر الغنية به ذلك يعني أن الحليب ومنتجاته لا تعتبر مصادر جيدة له، يخلق من الخلايا في الغدد اللبنية إلا أن الجسم له القدرة لتخليق كميات قليلة بدلا من امتصاصه من الغذاء حيث يتكون في الكبد من حامض الخليك بوجود acetyl-CoA، الأصرة المزدوجة تقع بين ذرتي كربون 5 و 6 ووجود مجموعة هيدروكسيل في الموقع الثالث بينما سلسلة هيدروكربون ترتبط إلى ذرة الكربون 17 وهو يوجد في الدهون الحيوانية ولا يوجد في الدهون النباتية ويحتوي حليب الإنسان فايستيرول إلا أن تركيزه يعتمد على طبيعة الغذاء ومرحلة الحلب، التركيز المرتفع للكولسترول في الحلف له تأثير على محتواه في مصل الدم وزيادة محتواه عامل مهم في تصلب الشرايين وأمراض القلب، كميته في الحليب يختلف ويتناسب طرديا مع كمية الدهن في الحليب، حيث يوجد 18% منه مرتبط مع البروتين، ينصهر بدرجة 148,5م ويتسامى تحت ضغط مرتفع، هناك تباين بسبب فصل السنه حيث يرتفع تركيزه في شهر مايس

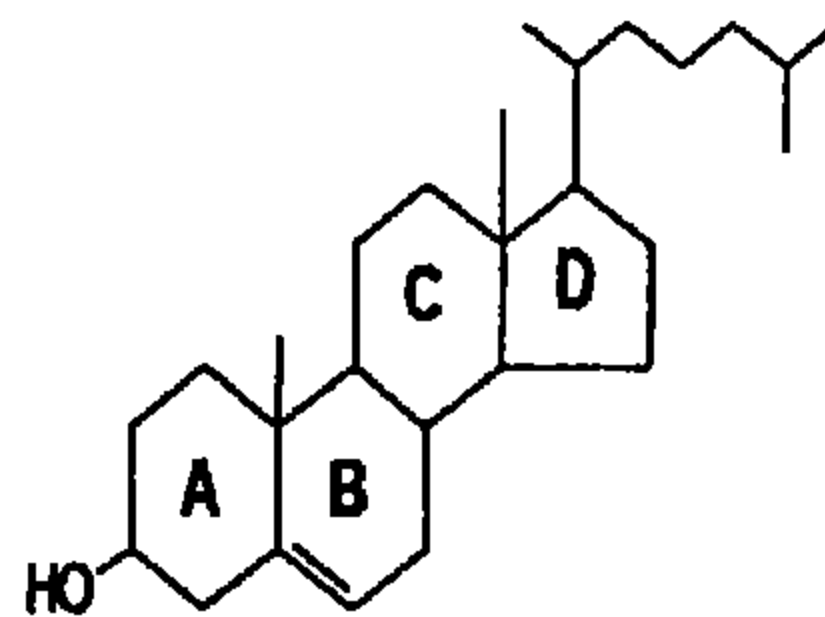


وتختلف نسبة الحر إلى المؤستر مع ارتفاع محتوى الدهن في الحليب حيث تكون 5% في حليب يحتوي 3,3% دهن، 2,9% في حليب يحتوي 1,8% دهن و 9% في الحليب الفرز، الكولسترول لا يذوب في الماء، بطيء الذوبان في الكحول البارد والايثر البترولي، يذوب في الاثيل ايثر البارد والكحول الساخن، معظم مذيبيات الدهون مثل الايثر، الايثر البترولي، الكلوروفورم، بنزين، أسيتون، محاليل أملاح الصفراء، الايثانول الحار، لا يتصبن مع القلويات الكحولية وهو من المواد غير المتصبنة، يحتوي الكولسترول المؤستر نسبة عالية من الأحماض الدهنية طويلة السلسلة فردية الكربون وأحماض دهنية طويلة السلسلة غير مشبعة الذي تختلف كليا عن الأحماض الدهنية في الدهون الأخرى حيث لا يملك أحماض دهنية قصيرة السلسلة من ذرات الكربون 12, 14 مقارنة إلى الدهون الأخرى، هناك تباين في بعض الأحماض الدهنية (جدول-34).

جدول(34) محتوى (% من الأحماض الدهنية الكلية) الأحماض الدهنية في الكولسترول المؤستر

حامض دهني	%	حامض دهني	%	حامض دهني	%
C10:0	1.3	C16:0	17.9	C18:2	23.9
C12:0	1.6	C16:1	3.1	C18:3	4.5
C14:0	4.4	C18:0	8.8	C20:0-26:0	4.5
C15:0	2.8	C18:1	15.9	غير معروفة	11.3

ومعظم التباينات تحدث مع تقدم مرحلة الحلب حيث أن الأحماض الدهنية التالية C16:0, C18:0, C18:1, C18:2 تشكل 58% من الأحماض الدهنية الكلية في الكولسترول ومعظم التغيرات تحدث في C18:1, C18:2 إلا أن C18 تشكل 17% في الحليب الاعتيادي وأكثر من 60% من الأحماض الدهنية الموجودة بشكل مؤستر هي أحماض دهنية غير مشبعة.



Cholesterol

## تفاعلات الكولسترول

1. تفاعل **Burchard– Lieberman**: تفاعل الكولسترول مع حامض الكبريتيك المركز والخليك اللامائي يعطي لون احمر وردي، ازرق أو اخضر بسبب تكوين حامض السلفونيك ومشتقات الكولسترول غير المشبعة.

2. تفاعل **Salkowski**: وهو تفاعل محلول الكولسترول - الكلوروفورم مع حامض الكبريتيك المركز بسبب تكوين طبقة شاحبة أو احمر شليكي مع كلوروفورم ولون اخضر مع الحامض الذي يختفي عندما يعامل مع الماء.

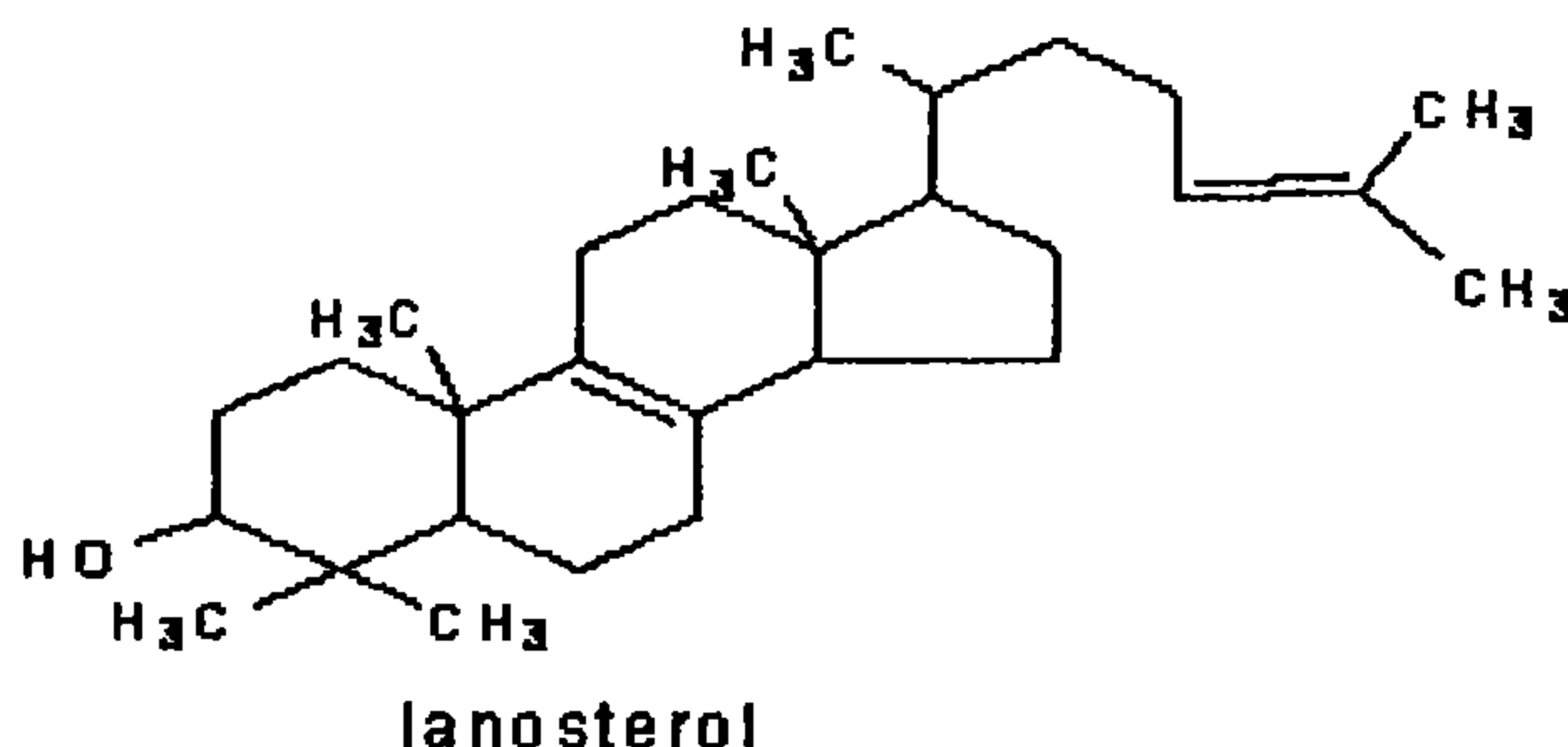
3. اختبار حامض السلفونيك - الفورمالديهايد: عند إضافة خليط من حامض السلفونيك والفورمالديهايد إلى محلول كلوروفورم - كولسترول، فإن صبغة الكلوروفورم تكون ذات لون احمر شليكي إلا أن إضافة الخليك اللامائي يغير اللون من الاحمر إلى الأزرق.

4. تفاعل **Lipschutz**: وهو تفاعل محلول حامض الخليك - الكولسترول مع بضع قطرات من benzoyl peroxide ثم يبرد الخليط ثم معاملته مع حامض الكبريتيك مما يسبب تغير اللون من الاحمر إلى الأخضر المزرق، هذا اللون ناتج عن تفاعل الحامض مع اوكسي كولسترول المتكون من كولسترول.

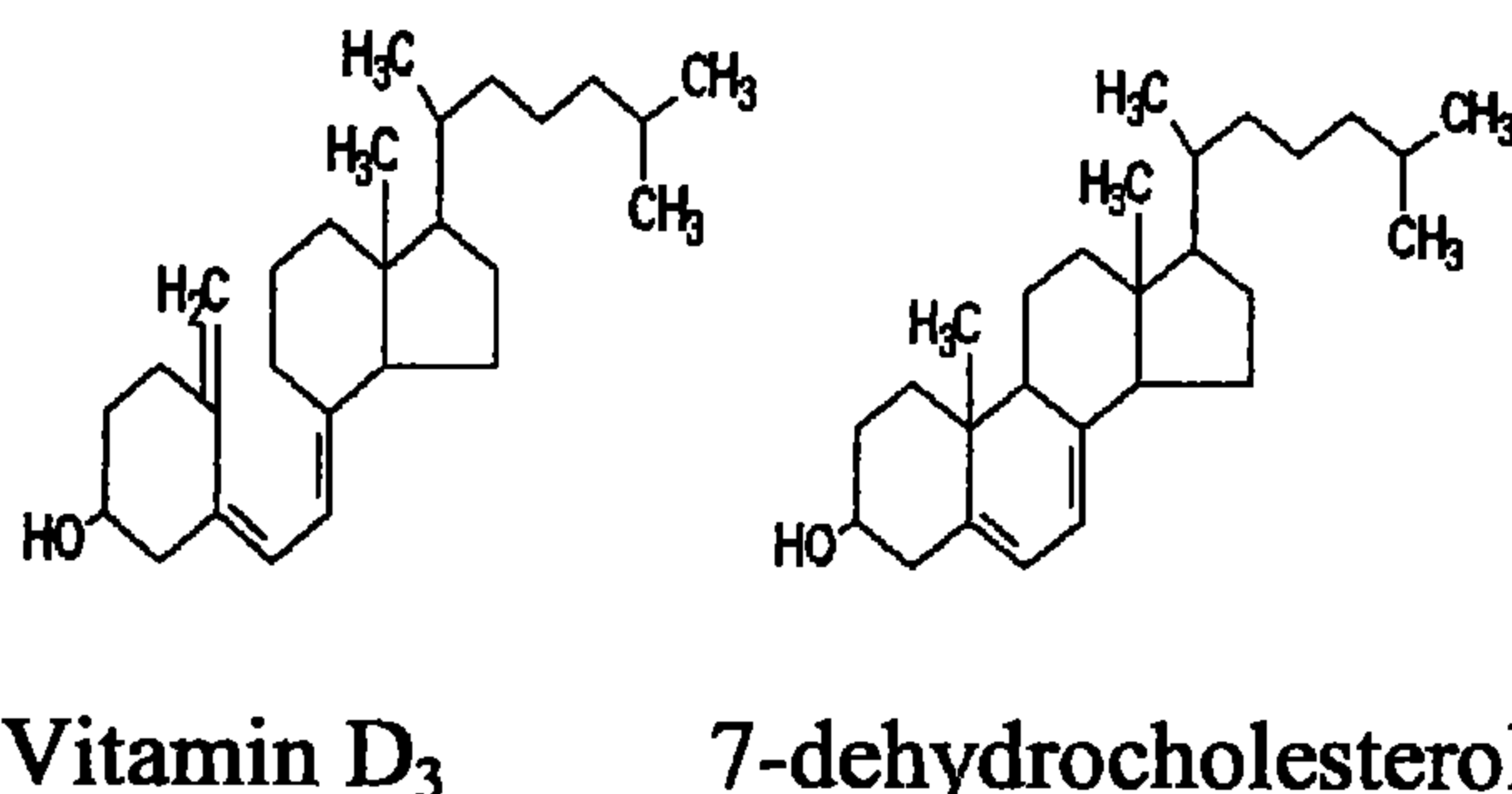
ب. **Squalene**: من المركبات غير المتصبنة في دهن الحليب وهو عبارة عن سائل زيتي رباعي حلقي يقدر 7 ملغم/10 غم من دهن الحليب وهو مركب وسطي في تركيب الكسيرول ويتكون من تربين ثلاثي وذو صغة تركيبية.



ج. **Lanosterol**: مركب وسطي في تحضير الكولسترول وهو من المواد غير المتصبنة في دهن الحليب وهو يوجد بكميات قليلة جدا في دهن الحليب.



د. الستيروولات الأخرى: وجودها بكميات قليلة جداً في دهن الحليب، حيث أن دهن حليب الإنسان يحتوي فايستوستيرول إلا أن التركيز يعتمد على طبيعة الغذاء، ومن الستيروولات الأخرى هي  $\beta$ -sitosterol , dihydrosterol, stigmasterol ، حيث أن 7-dehydro cholesterol ينتج عن طريق تعرض فيتامين  $D_3$  في الحليب إلى الأشعة فوق البنفسجية.



**الفيتامينات الذائبة في الدهن:** تتضمن بصورة رئيسية فيتامين  $K, E, D, A$  الذي تلعب دوراً مهماً في التغذية، محتوى تلك الفيتامينات يعتمد على محتوى الدهن في الحليب ويختلف مع اختلاف الأجناس المختلفة مرحلة الحلب، فصل السنه، الظروف الجوية (جدول -35)، حليب الام والأبقار (جدول -36)، فيتامين  $E, A$  في ميكروغرام لتر، فيتامين  $D$  وحدة دولية لتر حيث أن  $A$  في ملغم/كغم، كاروتين في ملغم/كغم، فيتامين  $D$  في ميكروغرام/كغم وفيتامين  $E$  في ملغم/كغم، ويحتوي الحليب ومنتجاته كميات مختلفة من تلك الفيتامينات مما يجعلها مهمة من الناحية الغذائية.

**فيتامين  $A$ :** محتوى الفيتامين في الحليب يختلف مع اختلاف محتوى الدهن كالآتي: 3,25% دهن يملك 0,33% ملغم/لتر، 2% دهن يملك 0,23 ملغم/لتر بينما الحليب الفسز يعطي 0,04 ملغم/لتر، خلال مرحلة اللبأ يزداد محتوى الفيتامين (30 مرة أكثر

من الحليب الطازج) كما يتأثر بواسطة أنواع العلف حيث يزداد التركيز عند تناول العلف الأخضر أو السايلاج في الشتاء أو تناول العلف الغني بالدهن أو إضافة كاروتين إلى العلف ويحتوي الحليب أكثر فيتامين A في الصيف

جدول (35) محتوى الفيتامينات الذائبة في الدهن في منتجات الألبان المختلفة.

المنتج	فيتامين A	كاروتين	فيتامين D	فيتامين E
يوغارت	0.3	0.15	-	1.8
زبد	6.8	5.8	10.0	28.0
قشطة	1.7	0.9	10.0	7.0
حليب خض	0.1	0.09	-	1.0
حليب مبخر	8.5	-	1.0	5.0
مكثف محلى	0.9	-	1.0	2.5
مجفف كامل	3.3	-	3.0	-

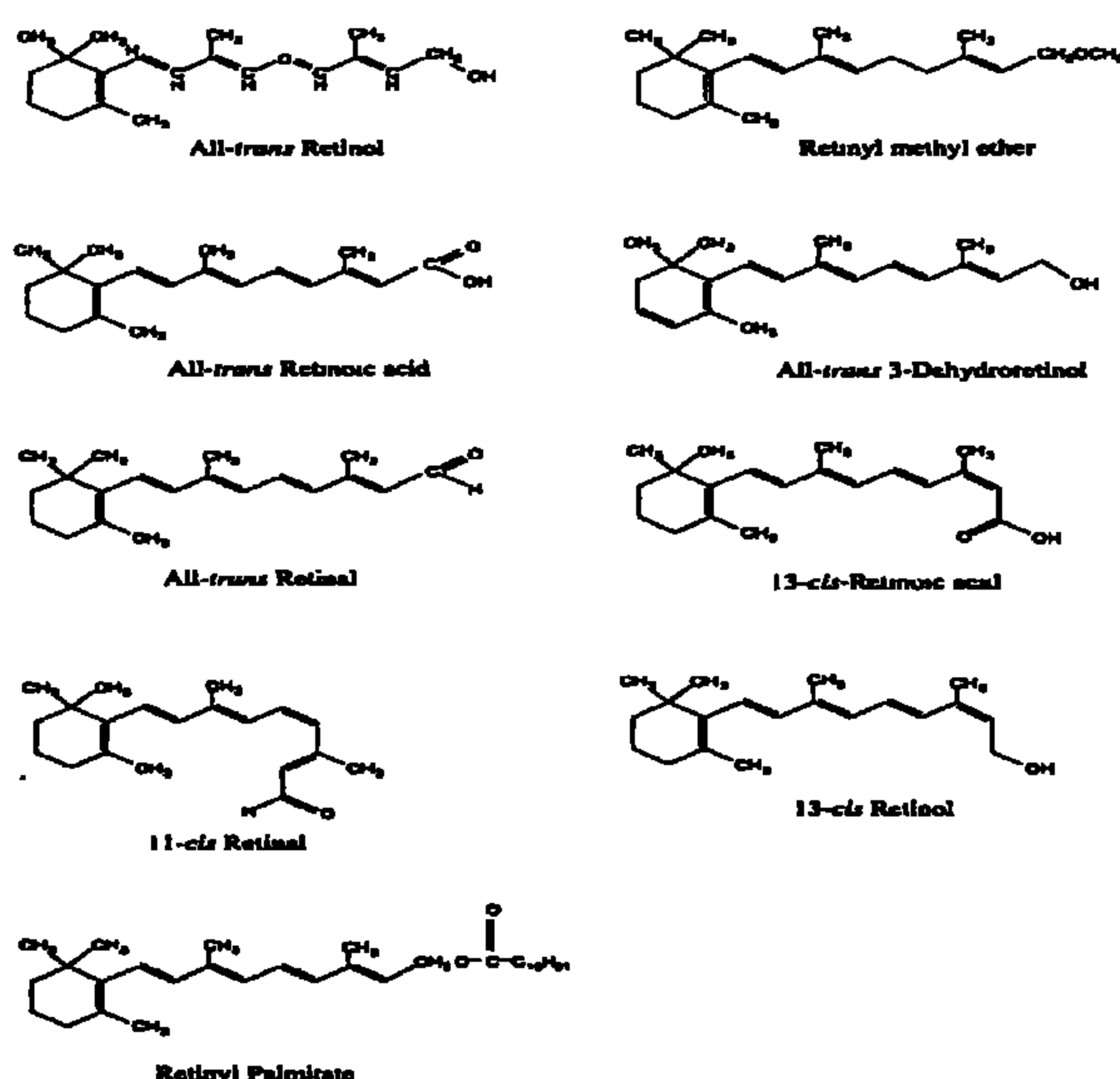
جدول (36) محتوى الفيتامينات الذائبة في الدهن في حليب الام والأبقار .

الفيتامين ملغم \ لتر	أبقار		انسان	
	مدى	معدل	المدى	المعدل
فيتامين A	0.01-1.2	0.7	0.1-0.9	0.37
كاروتين	0.05-0.75	0.24	0.05-0.5	0.21
فيتامين D	0.0001-0.011	0.001	0.0001-0.002	0.008
فيتامين E	1.0-23.0	5.4	0.2-2.0	1.1
فيتامين K	-	0.015	0.17	0.03

من في الشتاء كما أن التغيرات الفصلية لها تأثير على الفيتامين الذي يرتفع في الصيف والخريف وهناك نوعين من فيتامين A في الحليب هما  $A_1$ ,  $A_2$  (الشكل-4)، فيتامين A ( $retinol, A_1$ ) موجود في العديد من المركبات الذي تسمى الريتينويدات  $retinoids$  الذي تملك نشاط حيوي لفيتامين A وتجهز الاغذية الحيوانية فيتامين A بشكل استرات الرتينيل  $retinyl esters$  والذي يتحلل بسهولة في القناة الهضمية بينما في المملكة الحيوانية يتم تجهيز مولدات الفيتامين مثل الكاروتينويدات ويعمل بيتا - كاروتين كمولد للفيتامين حيث يحصل تشقق بيتا - كاروتين في المركز

بواسطة الانزيم  $\beta$ -carotene-15,15 oxygenase الموجود في المخاط المعوي لتكوين 2 مول من الريتنول \ 1 مول وتشقق الاواصر الاخرى ناتج عن تكوين جزيئة واحدة من الريتنول اجزئة من بيتا - كاروتين، ان 6 ميكروغرام من بيتا - كاروتين ينتج 1 ميكروغرام من الريتنول و 12 ميكروغرام من الكاروتينات الاخرى الذي هي مولدات للفيتامين الذي تحتوي حلقة بيتا - اونيون واحدة تنتج 1 ميكرومول من الريتنول ويمكن تعريف (RE) retinol equivalent بأنه 1 ميكروغرام من الريتنول او 6 ميكروغرام من بيتا كاروتين أو 12 ميكروغرام من الكاروتينات المولدة الاخرى يمكن اكسدة الريتنول الى ريتينال retinal ومن ثم الى حامض الريتينويك retinoic ويمكن حدوث التناظر cis - trans مثل تحويل كل all trans-retinal الى 11-cis-retinal الذي يكون مهم في الرؤية.

**الكاروتينات Carotenes:** توجد الكاروتينات في الحليب بكميات قليلة جدا (~ 200 ميكروغرام \ لتر) وهي يعزى اليها 10-50% من نشاط فيتامين جدول - (37)، وهي مسؤولة عن اللون الاصفر لدهن الحليب نشاط فيتامين A وصبغة ذائبة بالدهن تعطي اللون الذهبي الأصفر للدهن أو القشطة وتختلف كثافة اللون طبقاً لطبيعة العلف المستهلك بواسطة الحيوان وهي صبغة توجد في الأوراق الخضراء وفي الجزر للقشطة أو الزبد بسبب ارتفاع محتواة وهو يلعب دوراً مهماً في الحليب لانه



المشكل (4) التركيب البنائي لأشكال فيتامين A

الكاروتين النقي ذات لون احمر مسمر إلا انه في المحليل الدهنية المخففة تعطي لون اصفر وهي صبغة لا تذوب في الماء وهي تلون الدهن فقط، اللون العميق يعطي الحليب صفة تلوين ثم صفة مانعة للأكسدة ومولد لفيتامين A لأن الكاروتين يغزى إلى نشاط فيتامين A الكلي في الحليب لأن الكاروتين يعزى إلى 30% من نشاط فيتامين A ومحتوى الكاروتين يتأثر بنوع العلف حيث يزداد تركيزه عند تناول العلف الأخضر كما يرتفع تركيزه في الصيف والربيع مقارنة مع الشتاء بسبب تناول العلف الأخضر.

جدول (37) نشاط فيتامين A وبيتا كاروتين في فصلي الشتاء والصيف.

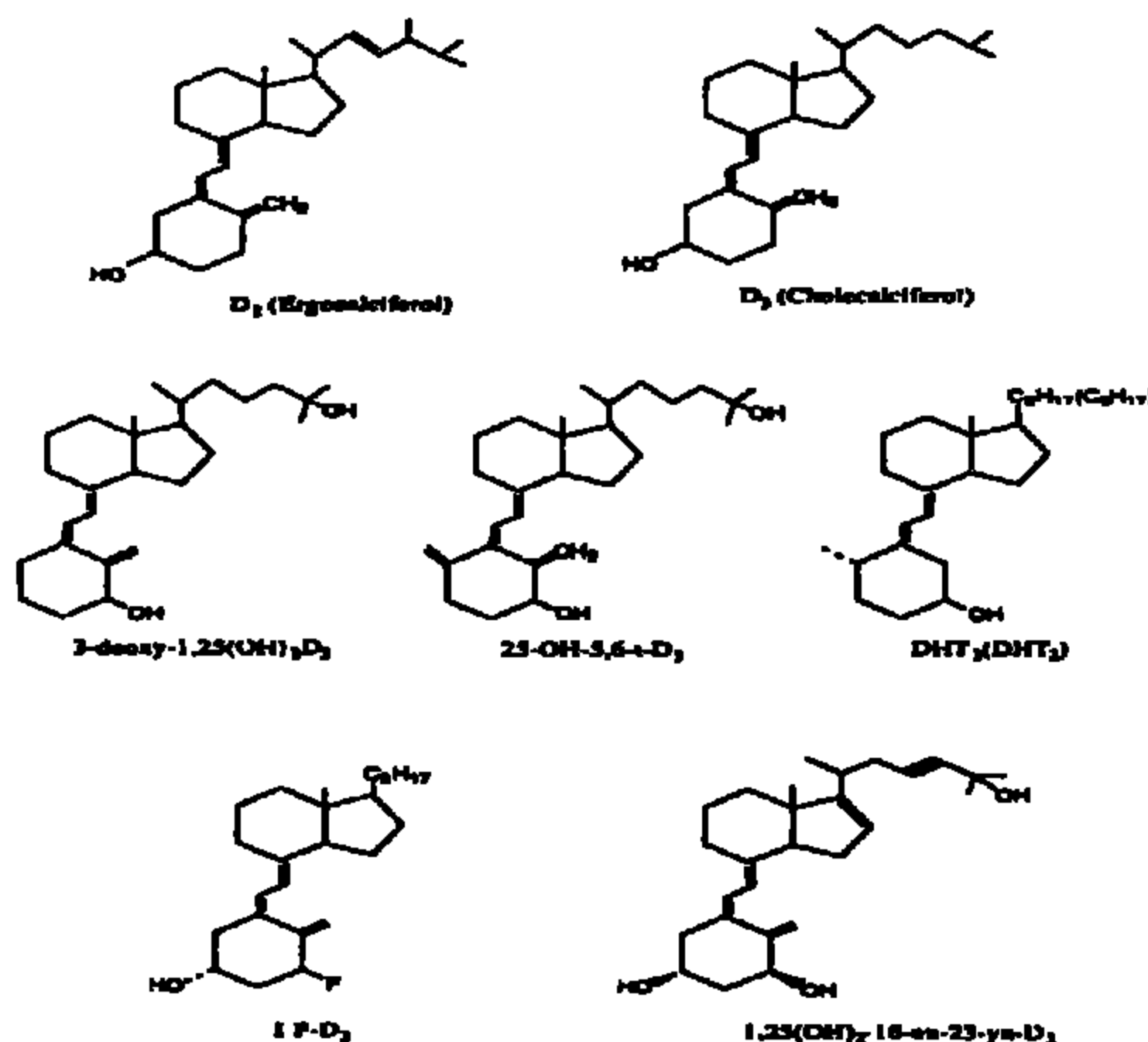
	SUMMER	WINTER
Retinol (ul\l)	619-649	265 – 412
B-carotene ul\l	315-1143	105 – 266
Retinol \ B-carotene ratio	2-0.6	4 – 11
Conversion %	20.3 – 46-8	11.4 – 33.4

فيتامين D: يحدث في الحليب بشكل فيتامين D<sub>3</sub>, cholecalciferol الذي يتكون من الستيرويد 7-dehydrocholesterol بواسطة الجلد عندما يتعرض لاشعة الشمس حيث يحصل تحويل ضوئي لهذا المولد إلى pre-vitamin D<sub>3</sub> والذي يتحول ضوئياً إلى tachysterol, lumisterol او يطرأ عليه تناظر مما يتحول إلى D<sub>3</sub> ويحصل التحويل بدرجة حرارة الجسم خلال 28 ساعة لتكوين 50% من pre-vitamin D<sub>3</sub> ثم إلى D<sub>3</sub> ويحدث تحويل مولد الفيتامين إلى الفيتامين خلال عدة ايام حيث يخزن في الانسجة الدهنية المختلفة في الجسم ويمكن حدوث اضافة هيدروكسيل إلى الفيتامين ليصبح فعال بواسطة 25-hydroxylase الذي يحوله إلى 25-hydroxy cholecalciferol {25-(OH)-D<sub>3</sub>} والذي يتحول إلى 1,25-dihydroxy-cholecalciferol {1,25-(OH)-D<sub>3</sub>} بواسطة انزيم 1-hydroxylase في الكلى او اضافة هيدروكسيل إلى 25-(OH)-D<sub>3</sub> في الموضع 24 لتكوين 24,25-dihydroxycholecalciferol {24,25(OH)<sub>2</sub>-D<sub>3</sub>} ويمكن حدوث ما لا يقل عن 37 مركب من الفيتامين الا ان اكثرها اهمية من الناحية الحيوية هي: 25(OH)<sub>2</sub>, 3, 25(OH)<sub>2</sub>-D<sub>3</sub>, 1,25(OH)<sub>2</sub>-D<sub>3</sub>, 24,25(OH)<sub>2</sub>-D<sub>3</sub> الا ان اكثرها اهمية فسيولوجية هو 1,25(OH)<sub>2</sub>-D<sub>3</sub> ايضاً Vitamin-D<sub>2</sub>(ergocalciferol) الذي يتكون بواسطة التحويل الضوئي للاركوستيرون (الشكل-5) وهو الستيرون الموجود في بعض الفطريات والخمائر والذي يختلف عن الكولسترول في املاكه مجموعة مثيل اضافية في الموقع 24 واصرة

مزدوجة اضافية بين ذرات الكربون 22 و 23 ويستفاد منه كعامل علاجي وينتقل الفيتامين الى الكبد خلال الدورة الدموية من خلال ارتباطه مع بروتينات خاصة إلا أن الجزء الرئيسي منه بشكل  $D_3$ -sulphate بالإضافة إلى 25-hydroxycholecalciferol وجد مؤخراً بأن الفيتامين D لا يوجد بشكل ذائب في الدهن فقط بل أيضاً بشكل ذائب في الماء وبتكرز أكثر من الذائب في الدهن، تركيز  $D_3$ -sulphate حوالي 3.4 ميكروغرام / لتر. محتوى فيتامين D لا يتأثر بواسطة التغذية لأن الجسم له القابلية لتكوين هذا الفيتامين من  $D$ -hydrocholesterol تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية وهذا السبب في زيادة محتوى فيتامين D إلى 2.8 ميكروغرام/لتر في فصل الصيف وخاصة في المناطق الجبلية، الشكل الفعال ضوئياً من فيتامين D في حليب الام هو 25-hydroxy  $D_3$  ويقدر 75% من نشاط فيتامين  $D_2$  بينما  $D_3$  يكون المتبقي.

**فيتامين E أو التوكوفيرولات:** 57% من فيتامين E في حليب الام و 95% في حليب الأبقار هو ألفا-توكوفيرول وهو ذات نشاط عالي بينما متبقي هو كاما، بيتا وسكما توكوفيرولات الذي توجد بكميات قليلة جداً حيث يزداد تركيز الفيتامين في فصل الصيف مقارنة مع فصل الشتاء كما أن محتوى الفيتامين في اللبأ يكون أكثر من الحليب الاعتيادي وهناك عدة أشكال من فيتامين E في الحليب (الشكل-6)

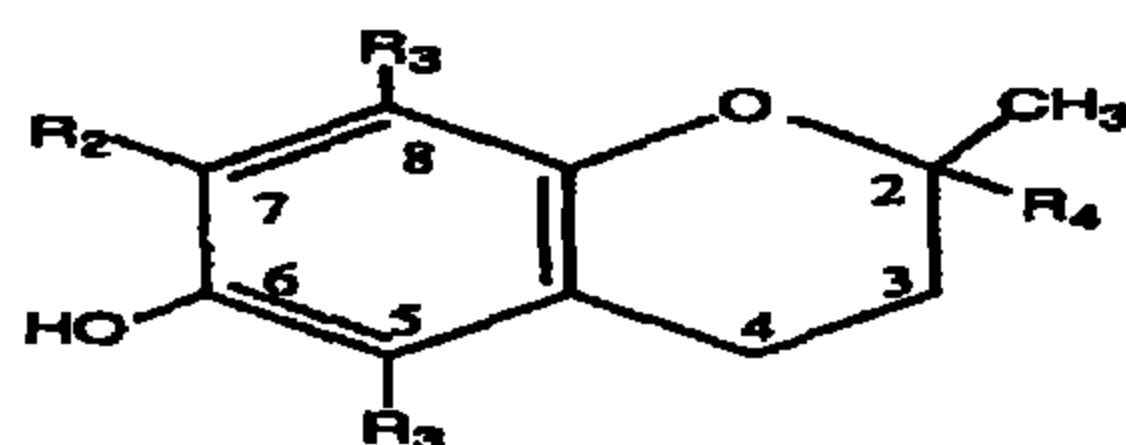
**فيتامين K:** يكون محتوى الفيتامين في حليب الام والأبقار منخفض مقارنة إلى الفيتامينات الأخرى (جدول - 36) وهو يلعب دوراً مهماً في التغذية والتكاثر وهناك شكلين من الفيتامين في الحليب هما  $K_1$ ,  $K_2$



الشكل (5) اشكال الفيتامين.

## التخليق الحيوي للأحماض الدهنية في دهن الحليب

هناك مصدرين للأحماض الدهنية في دهن الحليب هي التخليق الحيوي في الغدة اللبنية وأخذها من الدورة الدموية ويختلف التركيب الكيميائي للأحماض الدهنية من المصدرين، ففي حليب الأبقار تنتج الأحماض الدهنية طويلة السلسلة من كربون 4 إلى 16 بينما تكون نسبة كربون 16 من الدم وفي غير المجترات، فإن كلوكوز الدم هو المولد الأساسي للأحماض الدهنية في دهن الحليب لأن الكلوكوز يتحول إلى خلايا نشطة acetyl-CoA في الغدة اللبنية بينما في المجترات فإن الخلايا وبيتا-هيدروكسي بيوتريت تنتج بواسطة الأحياء المجهرية في الكرش وتنقل إلى الدم



$$R_1 R_2 R_3 = \text{CH}_3 \text{ or } \text{H}$$

$$R_4 = \text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_3\text{H} \text{ (Tocols)}$$

or

$$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_3\text{H} \text{ (Tocotrienols)}$$

$$\alpha\text{-Tocol or Tocotrienol have } R_1, R_2, R_3 = \text{CH}_3$$

$$\beta\text{-Tocol or Tocotrienol have } R_1, R_3 = \text{CH}_3; R_2 = \text{H}$$

$$\gamma\text{-Tocol or Tocotrienol have } R_2, R_3 = \text{CH}_3; R_1 = \text{H}$$

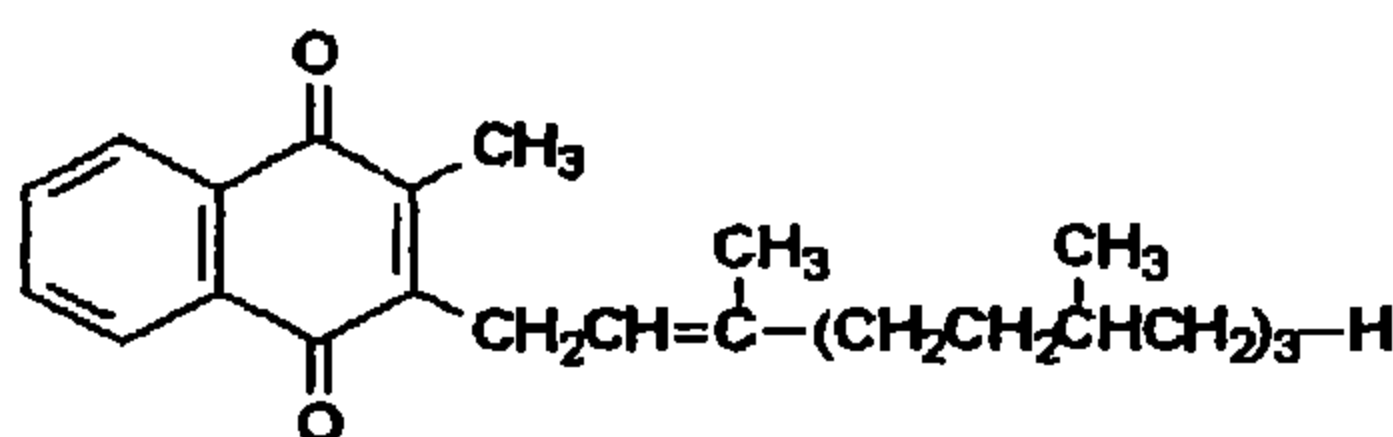
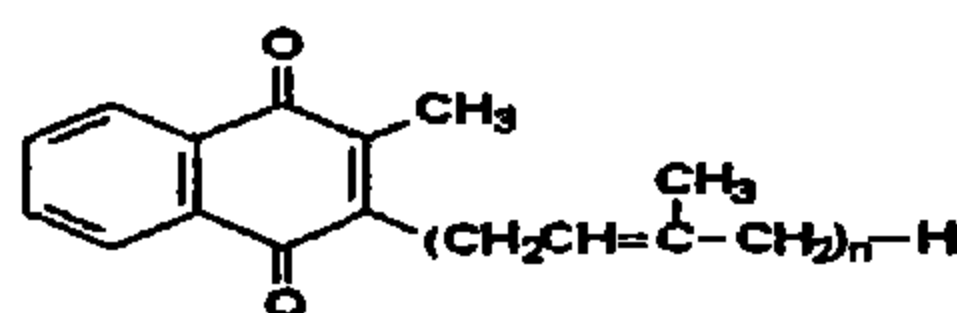
$$\delta\text{-Tocol or Tocotrienol have } R_3 = \text{CH}_3; R_1, R_2 = \text{H}$$

$$\epsilon\text{-Tocol or Tocotrienol have } R_1 = \text{CH}_3; R_2, R_3 = \text{H}$$

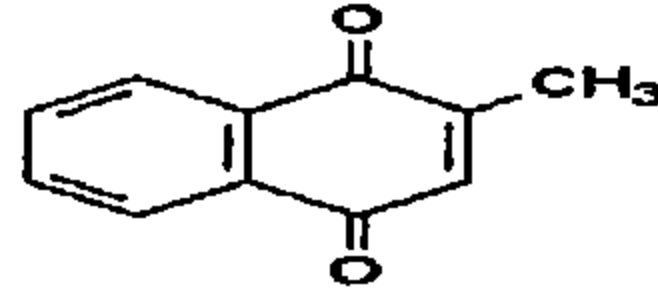
$$\zeta\text{-Tocol or Tocotrienol have } R_1, R_2 = \text{CH}_3; R_3 = \text{H}$$

$$\eta\text{-Tocol or Tocotrienol have } R_2 = \text{CH}_3; R_1, R_3 = \text{H}$$

## الشكل (6) أشكال الفيتامين

vitamin K<sub>1</sub>vitamin K<sub>2</sub>





vitamin K3

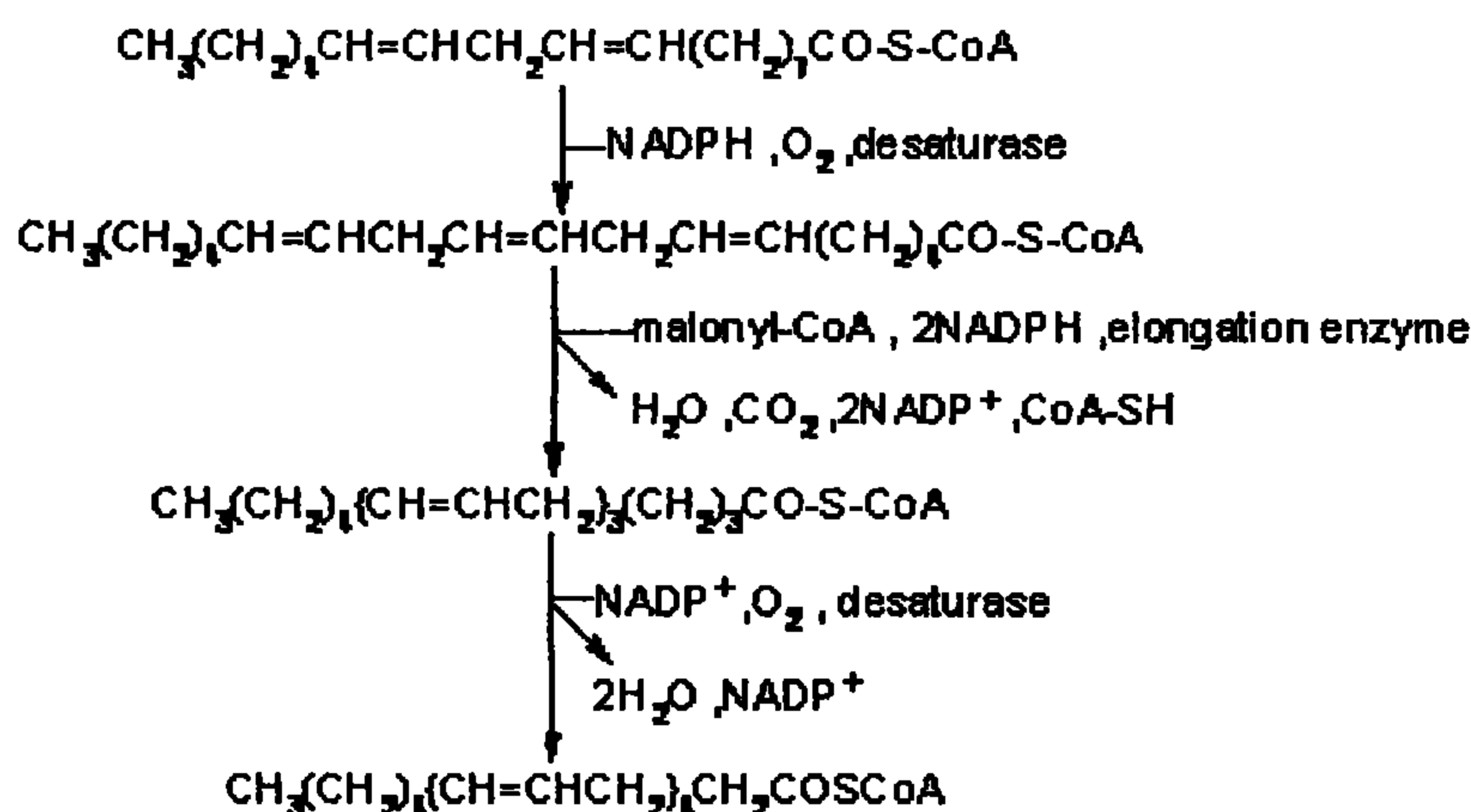
الشكل (6) اشكال فيتامين K

وتلك الانسجة الدهنية للمجترات كمية قليلة من انزيم ATP-citrate lyase الضروري لتخليق الدهن من الكلوکوز ويكون سكر الدم منخفض في المجترات والذي تستفاد منه في تخليق سكر اللاکتوز والفروقات في مولدات الاحماض الدهنية ينعكس في فروقات في مستويات الاحماض الدهنية بين السلالات وتناول الاعلاف الخشنة يسبب انخفاض في عملية تخليق دهن الحليب بسبب انخفاض مستويات الخلايا وبيتا هيدروكسي بيوتريت وفي كل الأجناس، فإن المولد الأساسي لتخليق الأحماض الدهنية هو الخلايا النشطة المشتقة من الكلوکوز في الحيوانات غير المجتررة ومن الخلايا في الحيوانات المجتررة أو من أكسدة بيتا - هيدروكسي بيوتريت، فإن الخلايا النشطة يحصل تحويلها في الساييتوبلازم إلى malonyl-CoA فإن المألونيل النشط بوجود acetyl-CoA carboxylase ويتم تجهيز البيكربونات المختزلة كمصدر لثاني اوكسيد الكربون مما يخفض ذلك من تخليق الأحماض الدهنية ويتم اختزال بعض بيتا-هيدروكسي بيوتريت إلى بيوتريت ويتم دجة مباشرة إلى دهن الحليب مما يسبب ذلك من ارتفاع محتوى الحامض في دهن الحليب في المجترات وفي غير المجترات، فإن المألونيل النشط يرتبط مع acyl carrier protein أو ما يسمى ACP الذي تكون جزء من معقد الإنزيم الذي يقع في الساييتوبلازم وتحدث جميع الخطوات في تخليق الأحماض الدهنية بالارتباط مع معقد الإنزيم مما يؤدي ذلك إلى استطالة الحامض الدهني ذرتي كربون لكل دورة ويتم الحصول على NADPH اللازم للتفاعلات اعلاة من خلال أيض الكلوکوز -6- فوسفيت عن طريق مسلك السكر الخماسي، ففي المجترات، فإن بيتا هيدروكسي بيوتريت يظهر كاربع ذرات كربون طرفية للسلاسل القصيرة والطويلة للاحماض الدهنية وتخليق الاحماض الدهنية عن طريق مسلك المألونيل لا يتعدى تكوين حامض البامتيك وتحتوي الانسجة اللبنية thioacylase الذي له القدرة على تحرير اسيل الحامض الدهني من حامل البروتين في أي مرحلة بين ذرة الكربون الرابعة والسادسة عشر وهناك فروقات داخلية بين الاجناس في نشاط انزيم thioacylase المسؤولة عن الفروقات في توزيع الاحماض الدهنية، مسلك المألونيل النشط يشكل 100% من C14:0, C12:0, C10:0 وحوالي 50% من C16:0 في دهن حليب المجترات بينما تخليق C4:0, C6:0, C8:0 من بيتا - هيدروكسي بيوتريت والخلايا النشطة بصورة

رئيسية عن طريق المسالك الأخرى لا تتضمن مالمونيل نشط ولا يحدث تخليق الأحماض الدهنية عن طريق مسلك مالمونيل نشط بعد تكوين حامض البالميتيك وتحتوي انسجة العدة اللبنية انزيم thioacylase الذي له القدرة على تحرير اسيل الحامض الدهني من ناقل البروتين في أي مرحلة بين C4:0 و C16:0، واختلاف نشاط الانزيم بين الاجناس المختلفة يؤدي الى اختلافات في مستويات الأحماض الدهنية في دهن الحليب ويكون المالمونيل النشط مسؤول عن 100% من الأحماض الدهنية من C14:0, C12:0, C10 وحوالي 50% من الحامض الدهني C16:0 في دهن حليب المجترات بينما تخليق C4:0, C6:0, C8:0 من بيتا هيدروكسي بيوتريت والخلايا عن طريق مسلكين لاعلاقة لها بالمالمونيل النشط وفي الغدد اللبنية وخاصة C18:0, C18:2 الذي يتشقق بنسبة 100% من لبيدات الدم و C16:0 بنسبة 50% مشتقة من لبيدات الدم مثل الكانكليوسيدات والكلسيريدات الثلاثية الحرة والأحماض الدهنية الحرة واسترات الكولسترول ويحصل تحلل لبيدات الدم بواسطة lipoprotein lipase الذي يوجد في الأوعية الدموية، فأن الكلسيريدات الأحادية والأحماض الدهنية الحرة وبعض الكلسيرون المنتج يتم نقلها عبر غشاء الخلية ويعاد دمجها إلى الكلسيريدات الثلاثية داخل الخلايا اللبنية وتوجد اللبيدات في الدم بشكل جزيئات بروتينات دهنية، الوظيفة الأساسية هي نقل اللبيدات من وإلى الأنسجة والأعضاء المختلفة في الجسم.

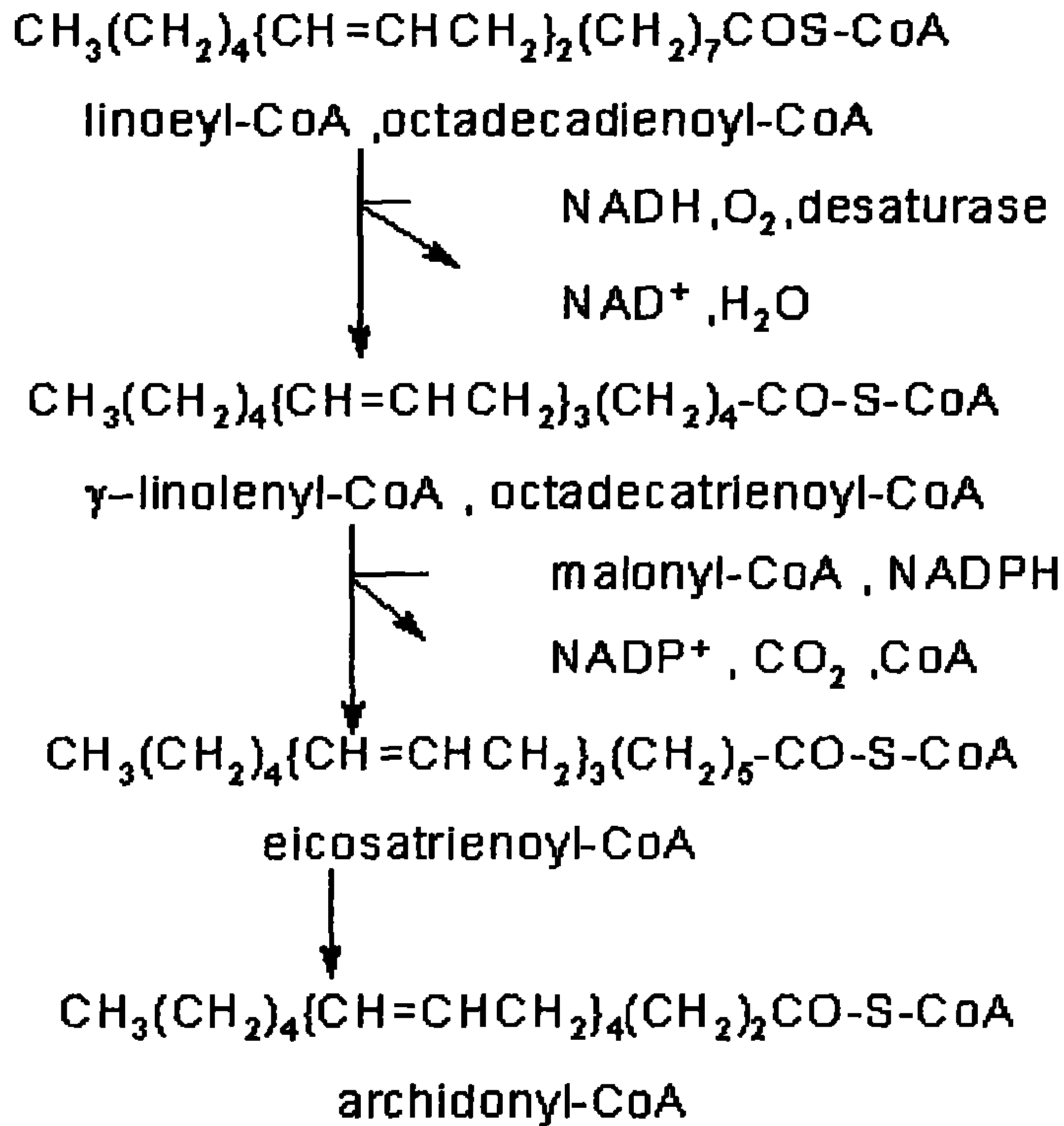
وتلعب البروتينات الدهنية في الدم دوراً مهماً في صحة الإنسان كالسمنة obesity وامراض القلب وتصنف البروتينات الدهنية إلى أربع مجاميع على أساس الكثافة مثل الكايلوميكرونات، البروتينات الدهنية ذات كثافة منخفضة جداً وبروتينات دهنية ذات كثافة منخفضة وبروتينات دهنية ذات كثافة عالية الذي تحتوي 98، 90، 77، 45% من اللبيدات الكلية على التوالي، البروتينات الدهنية وخاصة الكايلوميكرون تكون موجودة بتركيز مرتفع في الدم بعد تناول الغذاء وخاصة بعد تناول وجبة غنية بالدهن مما يصل الدم مظهر حليبي وهي مرتفعة خلال أو بعد الشد المسمى Racing driver syndrome ويتكون الكايلوميكرون في المخاط المعوي ويفرز إلى اللمف Lymph ويدخل الدم عن طريق قناة thoracic، البروتينات الدهنية ذات الكثافة المنخفضة جداً تخلق في المخاط المعوي والكبد أما البروتينات الدهنية منخفضة الكثافة Low density lipoprotein (LDL) تتكون في مواقع مختلفة منها الغدد اللبنية بواسطة إزالة الكلسيريدات من البروتينات الدهنية منخفضة الكثافة جداً، حوالي 50% من C16:0 و 10% من C18:2, C18:1, C18:0 تشتق من لبيدات الدم وحوالي 50% من الأحماض

الدهنية الكلية في دهن حليب الحيوانات المجترّة مصدرها الدم عن طريق الغذاء أو الأعضاء الأخرى وفي مايتوكوندريا الكبد، فإن حامض البالميتيك واستراته النشطة تتم استطالته بواسطة إضافة خلايا نشطة، فإن إنزيم الميكروسومال الكبدي له القدرة على استطالة الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة بواسطة إضافة الخلايا النشطة أو إلى مالونيل نشط (شكل-7)، الأحماض الدهنية غير المشبعة الأحادية C18:1 والبالميتوليك C16:1 تشتق من لبيدات الدم إلا إن حوالي 30% من تلك الأحماض الدهنية تنتج بواسطة إنزيمات الميكروسومال في الشبكة الاندوبلازمية في الخلايا الإفرازية للبنية عن طريق عدم تشبع حامض الستياريك والبالميتيك على التوالي، الأحماض الدهنية غير المشبعة قصيرة السلسلة من C14:1 إلى C10:1 تنتج بواسطة نفس الإنزيم، الحامض الدهني C18:2 و C18:3 لا يمكن تخليقها بواسطة اللبائن لذلك يجب تجهيزها بواسطة الغذاء ولذلك تسمى الأحماض الدهنية الأساسية وهي أحماض دهنية متعددة الأواصر المزدوجة الذي تتم استطالتها أو عدم تشعبها بواسطة آلية تشبه الستياريك إلى الأوليك (الشكل-8) وتنتج الأحماض الهيدروكسيلية بواسطة أكسدة سكما للأحماض الدهنية والأحماض الكيتونية الناتجة عن التخليق غير الكامل للأحماض الدهنية أو عن طريق أكسدة بيتا.



الشكل(7) استطالة وعدم تشبع الأحماض الدهنية في الغدة اللبنية، يستنتج من ذلك، بأن هناك مصدرين أساسيين لتركيب الأحماض الدهنية لدهن الحليب هما التركيب في الغدد اللبنية من الخلايا أو بيتا هيدروكسي بيوتريت المنتجة بواسطة بكتريا الكرش حيث تنتج أحماض دهنية قصيرة السلسلة ومتوسطة السلسلة من كربون 4 لغاية 14 وجزء من كربون 16 أو تأتي من مجرى الدم أي من الدورة الدموية، حيث أن جزء من كربون 16 وكل

الأحماض الدهنية مع طول سلسلة كربون 18 ذرة كربون مصدرها الدورة الدموية، حيث تنتقل من الغذاء إلى الغدة اللبنية عن طريق الدورة الدموية واللمف بشكل كلسيريدات ثلاثية وأحماض دهنية حرة.



الشكل (8) استطالة وعدم تشبع الأحماض الدهنية في الغدد اللبنية.

**نشاط الكرش:** يحصل تكوين الأحماض الدهنية من الليبيدات الموجودة في غذاء الحيوانات أو يتكون بفعل نشاط البكتريا الموجودة في الكرش على الجزء غير الدهني في الغذاء، الأحماض الدهنية الموجودة في العلف الأخضر هي من الأحماض الدهنية طويلة السلسلة الذي تحتوي نسبة عالية من الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع قبل ترك الكرش يطرأ على الكلسيريدات الثلاثية تحليل لتكوين الأحماض الدهنية الحرة، النشاط الميكروبي يسبب إضافة هيدروجين للأحماض الدهنية غير المشبعة لتكوين أحماض دهنية مشبعة كلياً أو جزئياً، فأن إضافة الهيدروجين يسبب إعادة ترتيب للأصرة المزدوجة شكلياً وموقعياً، التخمر الميكروبي للسكريات في المعدة ينتج نسبة عالية من حامض الخليك مع نسبة قليلة من الأحماض الدهنية الطيارة الأخرى وقد وجدت النسب المئوية التالية في معدة

الأغنام هي 81% حامض الخليك، 13% حامض بروبيونيك، 3,4% حامض البيوتريك، 5,0% حامض الفاليريك، 6,0% حامض ايزوبيوتريك، 3,0% حامض ايزوفاليريك و 3,0% مثيل حامض البيوتريك.

**نشاط الأحياء المجهرية: الأحياء المجهرية الموجودة في الكرش تسبب هدرجة الأحماض الدهنية غير المشبعة مما تكون أحماض دهنية مشبعة كلياً أو جزئياً، عملية الهدرجة تسبب إعادة ترتيب الأواصر المزدوجة، إن عدداً من سلالات البكتريا تحتاج أحماض دهنية طيارة متفرعة السلسلة لنموها، فأن تلك الأحماض الدهنية يستفاد منها في تكوين الأحماض الدهنية متفرعة السلسلة والالديهايدية المتفرعة السلسلة لذلك فان نسبة من الأحماض الدهنية في دهن الحليب تتولد في الكرش بفعل نشاط بكتريا الكرش لتكوين أحماض دهنية طويلة السلسلة.**

**الدورة الدموية: تتأكسد الأحماض الدهنية طويلة السلسلة في الكبد إلى بيتا - هيدروكسي بيوتريك أو يمكن أن تخزن في جسم الحيوان الذي تتحرر إلى الدورة الدموية، الأحماض الدهنية الطيارة في الكرش تمر مباشرة إلى الدم ثم تنتقل بشكل أحماض دهنية حرة إلى الغدد اللبنية وكميات كبيرة من حامض الخليك تصل الغدة اللبنية الذي يتم نزعها من الدم بواسطة الغدد اللبنية، حامض البيوتريك يتأكسد جزئياً إلى بيتا-هيدروكسي بيوتريك والبروبيونيك في الكبد مما تجعل تكوين استرات للأحماض الدهنية مع الفوسفوليبيدات والكوليسترول الذي تنتقل إلى الدم ومنه إلى الغدة اللبنية بشكل معقدات بروتين - دهن بينما طويلة السلسلة ومن غير المؤسرة تنتقل مع الألبومين.**

**نشاط الغدة اللبنية: يحصل تركيب الأحماض الدهنية لدهن الحليب بعد نقلها من الدم عن طريق الدورة الدموية إلى الغدد اللبنية ويعتقد بأن المصدر الأساسي للأحماض الدهنية طويلة السلسلة في دهن الحليب هو الكليسيريدات الثلاثية الموجودة في الدم بينما الأحماض الدهنية غير المؤسرة مصدرها البيومين الدم أي أن دهن الحليب يكون مشتق من دهن الدم أما الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة تتكون بواسطة أكسدة الأحماض الدهنية الموجودة في الكليسيريدات الثلاثية.**

**التخليق الحيوي للأحماض الدهنية في الغدة اللبنية: المصدر الرئيسي للأحماض الدهنية في الغدة اللبنية هو الكربون بشكل خلايا نشطة وتوفر كميات كبيرة من المكافئلت الاختزالية بشكل NADPH الفروقات الأساسية بين المجترات وغير المجترات من الطواهر**

المهمة في التخليق الحيوي للامحاض الدهنية من الخلايا والكلوكوز وهي من المصادر البديلة للكربون في التخليق الحيوي للامحاض الدهنية حيث تستفاد الانسجة اللبنية من الخلايا وليس الكلوكوز لتخليق الاحماض الدهنية بينما يمثل الكلوكوز مصدر الكربون الرئيسي لتخليق الاحماض الدهنية في الانسجة اللبنية للحيوانات غير المجتررة، ويمكن الاستفادة من خلايا الدم اكثر من الكلوكوز بواسطة المجترات كمصدر للكربون في عملية lipogenesis ففي المجترات يحصل امتصاص كميات قليلة أو لا يتص الكلوكوز من الامعاء الدقيقة مع ان كميات كبيرة من الخلايا، البروبيونيت والبيوتريت تنتج بواسطة التخمر للكربوهيدرات الغذائية في الكرش الذي تقتص بواسطة الجدار الكرش ومن هذه المركبات هو الخلايا فقط الذي يكون متوفر كطاقة أو مصدر كربوني للتخليق الحيوي مع ان بيتا هيدروكسي بيوتريت متكون من البيوتريت.

أ. مسالك التفاعل: آلية التخليق للامحاض الدهنية في الغدة اللبنية يشابه تلك المسالك في الانسجة الاخرى والتفاعل الكلي لتخليق حامض البامتيك من الخلايا النشطة هي:



حامض البامتيك من المنتجات الاولى في كل الانسجة الا ان كميات قليلة من C14:0 و C18:0 يمكن انتاجها مع ان الانسجة اللبنية للعديد من الحيوانات مناسبة في تخليق الاحماض الدهنية منخفضة الوزن الجزيئي بواسطة نفس التفاعل الاساسي والمادة الاساس في تخليق الاحماض الدهنية هو اضافة كاربوكسيل الى الخلايا النشطة الى مالونيل نشط الذي يحفز بواسطة انزيم acetyl-CoA carboxylase.



بستفاد من المالونيل النشط في استطالة السلسلة في سلسلة من التفاعلات الذي تحفز بواسطة انزيمات متعددة الوظيفة يشار له fatty acid synthetase



حيث ان المألونيل النشط هو مركب وسطي في تخليق الاحماض الدهنية حيث ان ذرتي كربون في نهاية الطرف المثللي من سلسلة الحامض الدهن المشتقة من الخلات النشطة بينما المتبقي مشتق من الخلات النشطة عن طريق المألونيل النشط، السلاسل الببتيدية المتعددة تحتوي كل امراكز التحفيزية السبعة اللازمة لتخليق الاحماض الدهنية والذي تحتوي 4<sup>-</sup>-phosphopantetheine الذي يربط مجموعة تكون صفة اساسية لانزيمات تخليق الاحماض الدهنية synthetases ويتم تنشيط تخليق الاحماض الدهنية بواسطة نقل مجاميع الخلات والمألونيل في تفاعلات نقل الاسيل الى مواقع خالية من الثايول (مواقع التحميل) على السلسلة الببتيدية فإنه يتم نقل مجموعة الخلات من موقع التحميل (مجموعة الهيدروكسيل للحامض الاميني السيرين او الثريونين عن طريق pantetheine-SH الى cysteine-SH في انزيم  $\beta$ -ketosynthetase بينما يتم نقل مجموعة المألونيل من موقع التحميل (مجموعة الهيدروكسيل في السيرين) الى pantetheine-SH، التكثيف بين مجموعة الخلات والمألونيل يتبعها تحفيز بواسطة انزيم  $\beta$ -ketoacyl synthetase لتكوين acetoacetyl وهذا هو النقل التحفيزي المفقود من انزيم fatty acid synthetase في الخمائر مما يسبب فقد 4<sup>-</sup>-phosphopantetheine.

ب. التخليق الحيوي للاحماض الدهنية منخفضة ومتوسطة الوزن الجزيئي: عند وجود 4 الى 14 ذرة كربون بالاضافة الى 16 ذرة كربون كما في الانسجة الاخرى والانسجة للغدد اللبنية للعديد من المجترات مثل الفأر والارنب الذي يحتوي انزيم non-thioesterase الذائب الذي يكون مسؤول عن نهاية التفاعلات الطرفية لتخليق الاحماض الدهنية متوسطة السلسلة لذرات الكربون من 8 - 12 وهذا الانزيم يكون فعال تجاه استرات pantetheine في decanoate وتدخل انزيم thioesterase مع انزيم fatty acid synthetase الذي يحفز تحرير احماض دهنية قصيرة السلسلة من الانزيمات المتعددة وهناك علاقة بين وجود انزيم thioesterase الذائب والقابلية لتخليق الاحماض الدهنية متوسطة السلسلة ويمكن عزل الانزيم الذائب من الفأر، الجرذ والارنب وليس من خنزير غينيا وهذا

الانزيم لا يوجد في الانسجة الاخرى كالارنب، ففي المجترات فأن تخليق الاحماض الدهنية متوسطة السلسلة من 6 الى 17 ذرة كربون الذي لا تعتمد على انزيم thioesterase في الساييتوسول، انزيم fatty acid synthetase له القدرة على تخليق الاحماض الدهنية متوسطة السلسلة ويتضمن انزيم التحميل transacylase في انهاء تخليق الاحماض الدهنية لانتاج احماض دهنية متوسطة السلسلة.

ج. مصادر الكربون والعوامل المختزلة reductant: هناك فروقات في مجال الاستفادة من الكلوكوز والخلايا لتخليق الاحماض الدهنية lipogenesis بواسطة المجترات وغير المجترات وهذه الفروقات الاساسية في النشاط والموقع الخلوي للانزيمات ويحصل امتصاص الكلوكوز بواسطة الغدة اللبنية ثم ايصه الى حامض البيروفيت عن طريق مسلك ايبيدين - مايرهوف للسكريات السداسية احادية الفوسفيت في الساييتوسول والخلايا النشطة للمايتوكونديريا المنتجة بواسطة ازالة الكربوكسيل التاكسدية لحامض البيروفيت الذي تنتشر الى امايتوكونديريا، الاستفادة من الخلايا النشطة لتخليق الحيوي للاحماض الدهنية الذي تحدث في الساييتوسول، الاغشية امايتوكونديرية فلك نفاذية منخفضة جدا للخلايا النشطة، الخلايا النشطة في امايتوكونديريا المشتقة من الكلوكوز الى الساييتوسول بطيئة جدا مما يسبب ذلك خفض سرعة تخليق الاحماض الدهنية من الكلوكوز ويتضمن مسلك تشقق السترات هو تخليق السترات من الخلايا النشطة واوكزالو الخلايا بواسطة انزيمات امايتوكونديريا أي انزيم تخليق السترات citrate synthetase ونقل السترات الى الساييتوسول ومن تشقق السترات الى خلايا نشطة واوكزالو الخلايا بواسطة انزيم ATP-citrate lyase الاغشية امايتوكونديرية غير نفاذه لاوكزالو الخلايا ونقل السترات (دورة تشقق السترات) الكاملة بواسطة اختزال اوكزالو الخلايا الى ماليت بواسطة NAD-malate dehydrogenase فالازالة للكربوكسيل التاكسدية للماليت الى بيروفيت ومن ثم دخول البيروفيت الى امايتوكونديريا.

**تخليق الأحماض الدهنية المصبعة:** يحدث تخليق الأحماض الدهنية من الخلايا النشطة في امايتوكونديريا أو الساييتوبلازم ويحصل تكوين الخلايا النشطة في امايتوكونديريا بواسطة نزع كربوكسيل من البيروفيت ويتم انتقال مجموعة الخلايا إلى كارتين carnitine لتكوين كارتين الخلايا acetyl carnitine الذي ينتقل من امايتوكونديريا إلى الساييتوبلازم بالإضافة إلى السترات المتكونة في امايتوكونديريا من الخلايا النشطة، فأن

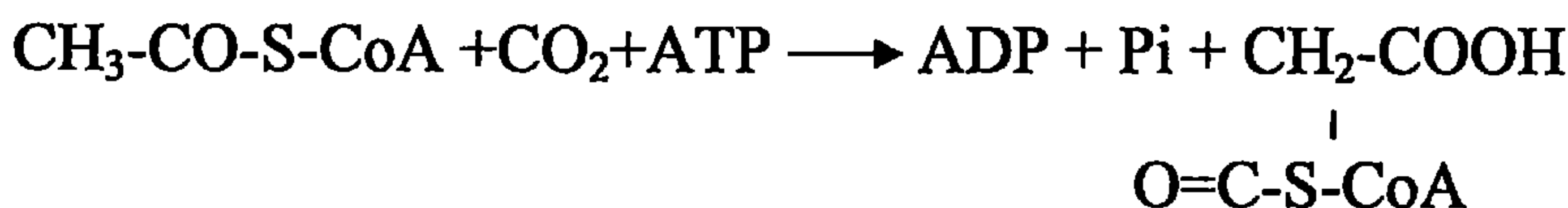


أو كزالو الخلات oxaloacetate يمكن نقلها من المايتوكوندرية إلى الساييتوبلازم الذي تتحول إلى خلات نشطة بواسطة ATP-citrate lyase.

$\text{Citrate} + \text{ATP} + \text{CoA} \longrightarrow \text{acetyl-CoA} + \text{ADP} + \text{P}_i +$   
 oxaloacetate مجموعة السلفاهيدريل تعمل لتنظيم لارتباط مشتقات الأسيل  
 acyl حيث يحصل ارتباط الخلات النشطة مع السلفاهيدريل في ACP بوجود ACP-  
 acyl transferase.



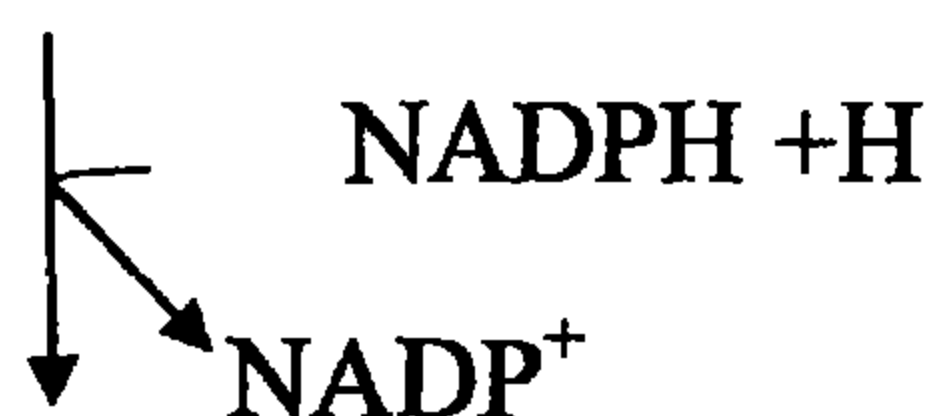
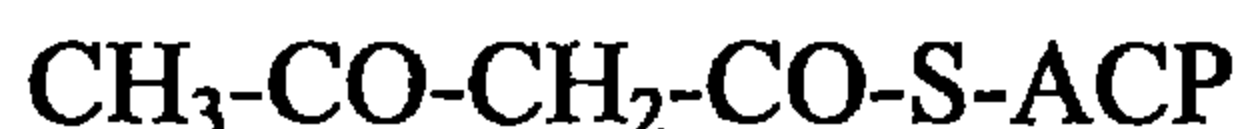
فالخطوة الأساسية في تركيب الأحماض الدهنية هي إضافة كربوكسيل إلى الخلات  
 النشطة لتكوين مالونيل نشط بوجود إنزيم acetyl-CoA-carboxylase.



يحدث التفاعل بوجود إنزيم malonyl transferase حيث ترتبط مجموعة  
 المالونيل إلى ACP ومجموعة الخلات ترتبط إلى مجموعة السلفاهيدريل في  $\beta$ -ketoacyl-  
 ACP synthetase حيث يحصل انتقال مجموعة ACP-malonyl مع إزالة  
 malonyl carboxyl بشكل ثاني أوكسيد الكربون



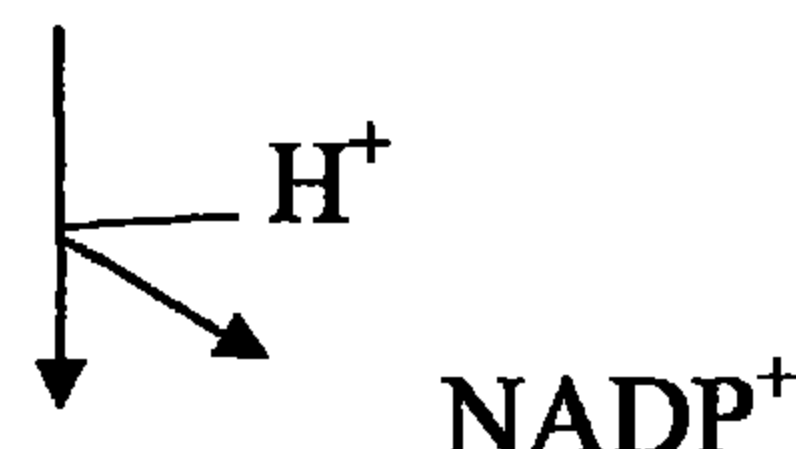
حيث يختزل acetoacetyl-S-ACP لتكوين  $\beta$ -hydroxy butyryl-S-  
 ACP بوجود إنزيم  $\beta$ -ketoacyl-ACP-reductase.



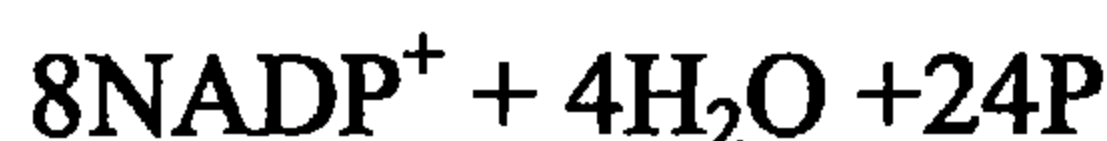
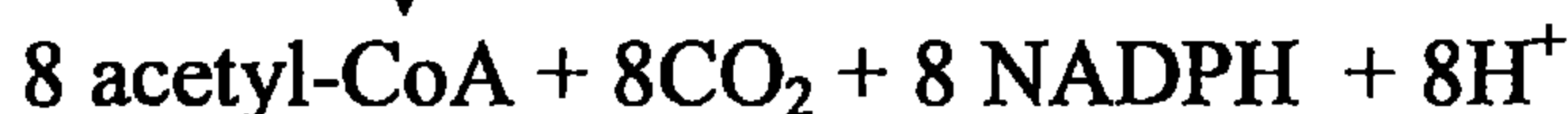
عند نزع جزيئة ماء من  $\beta$ -hydroxy butyryl-S-ACP يكون الشكل ألفا أو بيتا من crotenyl-S-ACP بوجود إنزيم enoyl ACP-hydratase.



حيث يختزل crotenyl-S-0ACP إلى butyryl-S-ACP بواسطة NADPH بوجود إنزيم enoyl-ACP-reductase.



هذه العملية تؤدي إلى تكوين حامض البالميتيك حيث أن الناتج النهائي هو palmyloyl-ACP الذي يمكن أن يكون حامض البالميتيك بوجود thioesterase، عند دخول الكلوكوز إلى الكبد تقرأ عليه عملية انحلال السكر glycolysis الذي يؤدي إلى تكوين اثنان من ATP لكل جزيئتين من البيروفيت مع اثنان من NADH لكل جزيئة كلوكوز تتحول إلى اثنان من البيروفيت لكل جزيئة كلوكوز في حالة مسلك فوسفيت السكر الخماسي أو تجهيز اثنان من NADPH لكل جزيئة كلوكوز لتكوين حامض البالميتيك يحتاج إلى ثماني جزيئات من الخلايا النشطة وسبع من ATP و 12 من NADPH.



لتكوين ثنائي جزيئات من الخلايا النشطة يجب إنتاج 2 3 جزيئة من ATP وهي كمية كافية من الطاقة لتركيب الحامض الدهني ويتم تكوين الحامض الدهني إما في الساييتوبلازم أو اميتوكوندرية فإن مصدر ذرات الكربون اللازمة لتخليق الأحماض الدهنية هو الخلايا النشطة الموجودة في الساييتوبلازم والذي يتكون في اميتوكوندرية والذي يتم بمرحلتين هما نزع ثاني اوكسيد الكربون التاكسدية للبيروفيت وأكسدة الأحماض الدهنية في الوضع بيتا، إن جزيئه الخلايا النشطة الذي تتكون في اميتوكوندرية لا يمكنها مغادرة اميتوكوندرية ولا جل الحصول على خلايا نشطة فإنها تتحد مع اوكزالاات الخلايا لتكوين السترات الذي لها القدرة على اجتياز غشاء اميتوكوندرية والذي ينشط في الساييتوبلازم لتكوين خلايا نشطة بوجود إنزيم citrate lyase.

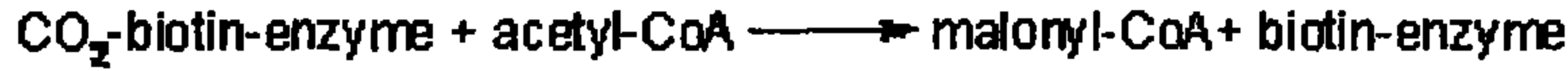
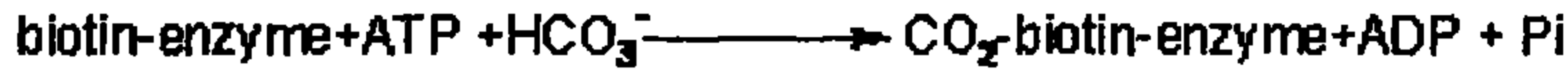


### خطوات تخليق البامتيك (المكل - 9):

1. يتم تكوين مالونيل نشط من الخلايا النشطة بوجود carboxylase الذي يحتاج إلى ATP و CO<sub>2</sub> وبايوتين.

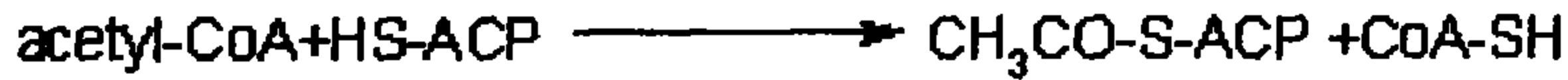


حيث ترتبط مجموعة الكربوكسيل للبايوتين تساهما إلى المجموعة الأمينية من نوع ε للايسين كما هو الحال في Pyruvate carboxylase فالفرق بينهما هو أن الخلايا النشطة تضاف لها مجموعة كاربوكسيل بمرحلتين هما إضافة مجموعة الكاربوكسيل إلى البايوتين بوجود ATP والذي تنتقل إلى الخلايا النشطة لتكوين مالونيل نشط.



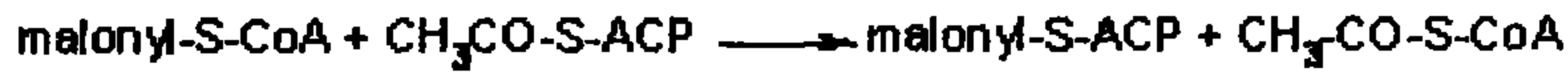
المادة الأساس الذي ترتبط إلى الإنزيم ومنتجاته.

2. يتم نقل مجموعة الخلايا من الخلايا النشطة إلى ACP بوجود إنزيم acetyl transacylase لتكوين acetyl-ACP.



يتم نقل مجموعة الخلايا من الخلايا النشطة إلى مجموعة السلفاهيدريل في ACP بوجود إنزيم ACP-acyl transferase.

3. يتم نقل مجموعة المألونيل من المألونيل النشط بوجود transacylase لتكوين مألونيل-ACP.



4. يتحد malonyl-ACP مع acetyl-S-ACP بوجود إنزيم synthetase لتكوين acetoacetyl-ACP و CO<sub>2</sub>.



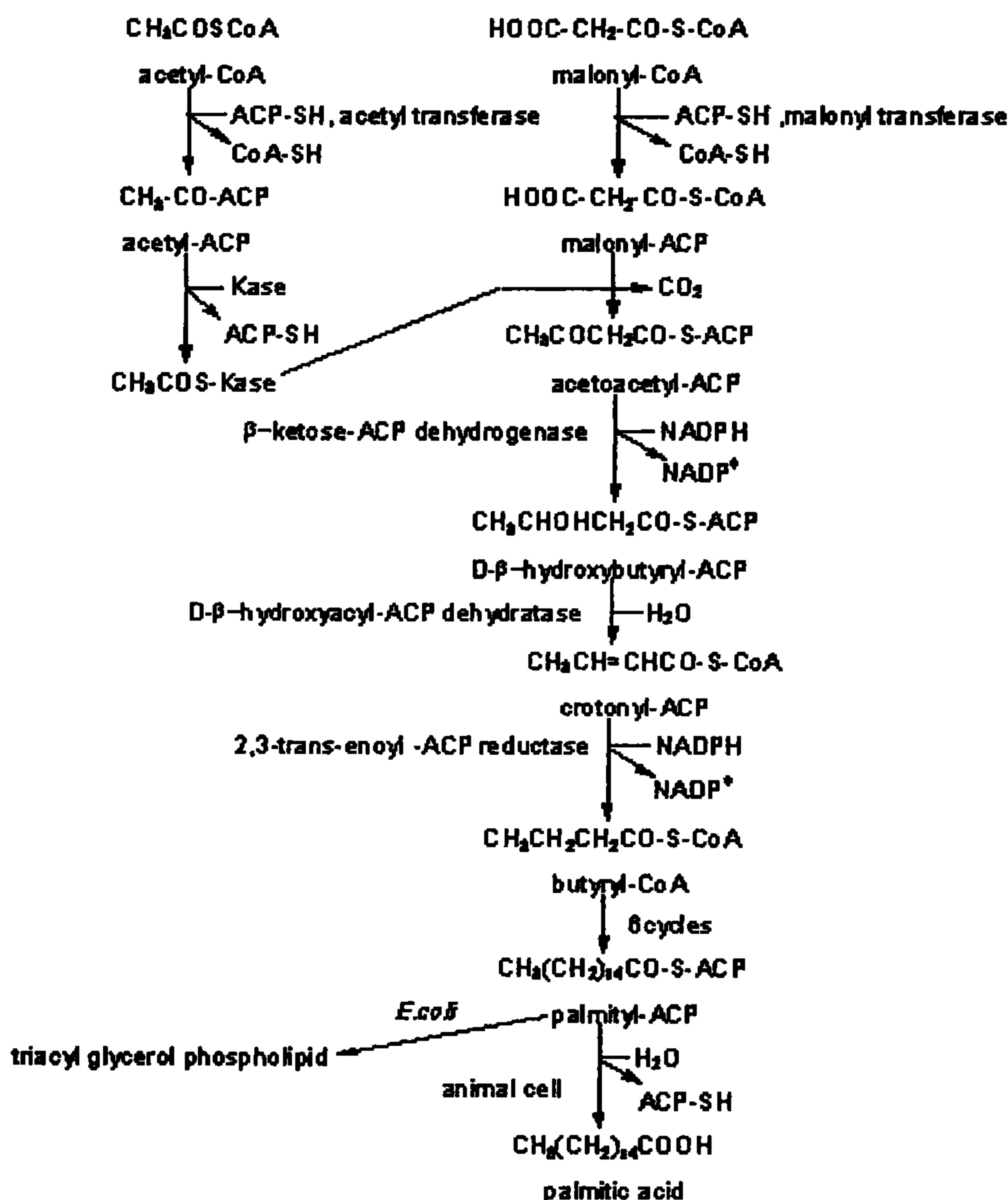
5. يتم اختزال acetoacetyl-ACP بوجود NADPH و β-ketoacyl-ACP reductase لتكوين المركب β-hydroxy butyryl-ACP.

6. عند سحب جزيئه ماء من β-HB-ACP يتحول إلى crotonyl-ACP بوجود إنزيم β-HB-ACP dehydrogenase.

7. يحصل اختزال المركب β-HB-ACP بوجود β-HB-ACP reductase لتكوين enoyl-ACP butyryl-ACP.

8. يحصل اتحاد butyryl-ACP مع جزيئه أخرى من المألونيل النشط بوجود إنزيم β-ketocaproyl-ACP synthetase لتكوين β-ketocaproyl-ACP وثاني

او كسيد الكربون وبتكوين butyryl-S-ACP وقد اكتملت الدورة الأولى من الدورات السبعة والتي يتم فيها دخول جزيئه واحدة من المألونيل النشط عند النهاية الكربوكسيلية لسلسلة الحامض الدهني وبعد سبعة دورات سيكون الناتج النهائي هو palmityl-S-ACP حيث يحصل انفصال حامض البالميتيك من ACP.



الشكل (9) تخليق البالميتيك.

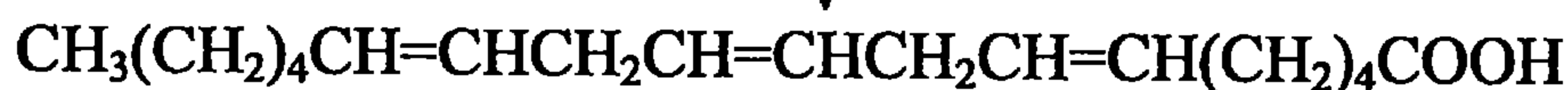
يمكن استطالة الأحماض الدهنية بواسطة إضافة ذرتين من الكربون الذي يحتاج  $\text{NADPH}$ ,  $\text{ATP}$ ,  $\text{NADH}$ , كما في نظام المايتوكوندريا حيث تحصل إزالة التشبع وتفاعلات الاستطالة الذي تحدث في الكبد.

تخليق الأحماض الدهنية في المايتوكوندرية: يؤدي نشاط إنزيم synthetase في المايتوكوندرية إلى تكوين حامض البالميتيك إلا أنه يمكن تخليق الأحماض الدهنية طويلة السلسلة في آليات منفصلة لأن المايتوكوندرية تملك إنزيمات لها القدرة لاستطالة حامض البالميتيك والأحماض الدهنية المشبعة الأخرى بواسطة إضافة مجاميع الخلايا من الخلايا النشطة إلى مجموعة الكربوكسيل الطرفية حيث يحصل تكثيف palmitoyl CoA مع الخلايا النشطة لانتاج stearyl-CoA الذي يختزل بواسطة NADPH إلى  $\beta$ -hydroxy stearyl-CoA الذي عندما يدمج جزيئة ماء يعطي مشتقات غير مشبعة من stearyl-CoA وإعادة تكرار العملية يسبب استطالة سلسلة الأحماض الدهنية، الفروقات الأساسية بين الحيوانات المجترة وغير المجترة هي أن الحيوانات المجترة تستفاد من الخلايا كمصدر رئيسي لتركيب الأحماض الدهنية بينما الحيوانات غير المجترة تستفاد من الكلوكوز كمصدر للكربون لتخليق الأحماض الدهنية والذي تستفاد من خلايا الدم بدلا من الكلوكوز.

تخليق الأحماض الدهنية غير المشبعة: تخلق الأحماض الدهنية غير المشبعة خارج الغدة اللبنية ثم تنتقل إلى الغدة اللبنية خلال الدورة الدموية مما يؤدي ذلك إلى تكوين دهن الحليب حيث يحصل عدم التشبع للأحماض الدهنية في الغدة اللبنية حيث يحصل تحويل حامض اللينوليك إلى أركيدونيك كالتالي:



linoleic acid



$\gamma$ -linolenic acid



8,11,19-eicosatrienoic acid





Archidonic acid

كما يتحول linolenic acid بواسطة سلسلة من الخطوات المتشابهة إلى:

7,10,13,16,19,docosapentaenoic acid

5,8,11-eicosatrienoic acid

5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid

4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid

أما الحامض الدهني الأوليك يولد 5,8,11-eicosatrienoic acid ويختلف الأحماض الدهنية غير المشبعة عن مولداتها في موقع الاصرة المزدوجة حيث يحدث تكوين الاصرة المزدوجة بفعل إنزيمات الأحياء المجهرية ويحدث تخليق الأحماض الدهنية متعددة عدم التشبع في اللبائن حيث تكون مشتقة من مجموعة من المولدات , palmitoleic acid , linolenic acid , linoleic acid حيث أن oleic acid لا تخلق بواسطة اللبائن فحسب، بل يجب الحصول عليها من مصادر نباتية حيث تحصل الاستطالة في مجموعة الكربوكسيل وإزالة التشبع الذي يحدث بواسطة عملية الاستطالة.

التخليق الحيوي للكليسريدات الثلاثية: يسمى مسلك الكليسرول - 3 - فوسفيت وهو مسلك رئيسي للتخليق الحيوي للكليسريدات الثلاثية في الغدة اللبنية وهناك مسالك بديلة هي مسلك ثنائي هيدروكسي اسيتون فوسفيت ومسلك 2-monglyceride ويستفاد من مسلك كليسرول - 3 - فوسفيت من كليسرول - 3 - فوسفيت والاسيل النشط كمادة اساس وكذلك يتضمن ثلاث انزيمات transferases هي - 3 - glycerol phosphate acyl transferase

acyl-CoA1-acyl-glycerol - 3-phosphate acyl transferase ,

acyl-CoA: 1,2-diglyceride acyl transferase

الذي تكون مرتبطة في الجزء المايكروسومالي الذي يشار له ومن الانزيمات اللازمة لتخليق الكلسيريدات الثلاثية هو phosphatase الذي يكون اقل ارتباط مع الشبكة الاندوبلازمية وجزيئا الساييتوسول تتركب في الغدد اللبنية بواسطة آلية إنزيمية بسبب استرة بعض الأحماض الدهنية في كل موقع من الكسيرول وبصورة عامة يحصل تركيب الكلسيريدات الثلاثية بواسطة ثلاث مسالك رئيسية هي من الكسيرول -3- فوسفيت، 2-monoglyceride dihydroxyacetonephosphate ففي المسلك الأول يستفاد من الكسيرول -3- فوسفيت الذي يحصل عليه من الكسيرول بوجود إنزيم glycerol kinase حيث تتركب في الغدة اللبنية بسبب استرة الأحماض الدهنية في كل موقع من الكسيرول -3- فوسفيت مع acyl-CoA وبوجود ثلاث إنزيمات يطلق عليها triglyceride synthetase ومن تلك الإنزيمات هي:

a- Sn-glycerol -3-phosphate acyl transferase

b- 1-acyl-Sn-glycerol-3-phosphate acyl transferase

c- 1,2-diglyceride acyl transferase

وهي إنزيمات لها علاقة بالمايتوكوندريا بينما الإنزيم المتبقي اللازم لتركيب الكلسيريدات الثلاثية هو d- phosphatide phosphorylase، تخصص الإنزيمات الثلاثة الأولى يؤدي الى تركيب الكلسيريدات الثلاثية عن طريق كسيرول -3- فوسفيت لتكوين حامض فوسفاتيديك، حيث يفقد مجموعة الفوسفات لتكوين كلسيريد ثنائي بوجود إنزيم (b) الذي تتم استلته بواسطة إنزيم (c) وفي المسلك الثاني الذي فيه يتم تحويل dihydroxy acetone الذي يحصل عليه من كلوكوز الدم الى كسيرول -3- فوسفيت بوجود e-glycerol-3-phosphate dehydrogenase بينما في المسلك الثالث الذي فيه يتم تحويل الكلسيريد الأحادي الى كلسيريد ثنائي بوجود 2-monoglyceride acyl transferase.

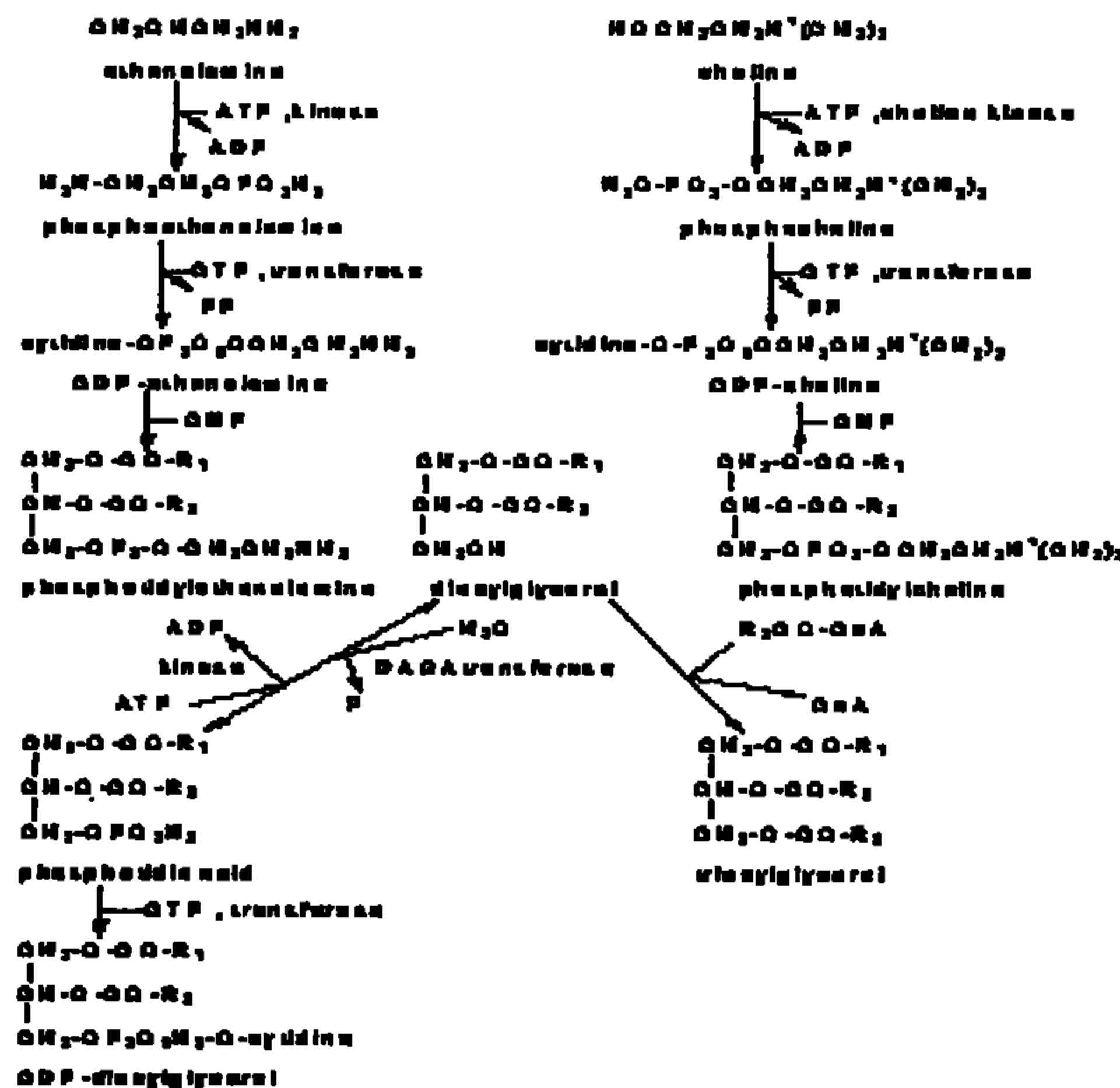
### تخليق الفوسفوليبيدات

تخليق الكلسيروفسفوليبيدات: يحتوي الحليب كميات قليلة من الفوسفوليبيدات وبصورة خاصة في أغشية حبيبات الدهن والذي تخلق الغدة اللبنية وتحصل الغدة اللبنية على كميات قليلة من فوسفوليبيدات المصل بواسطة الغدة البنية ويحصل تحلل خلال الامتصاص



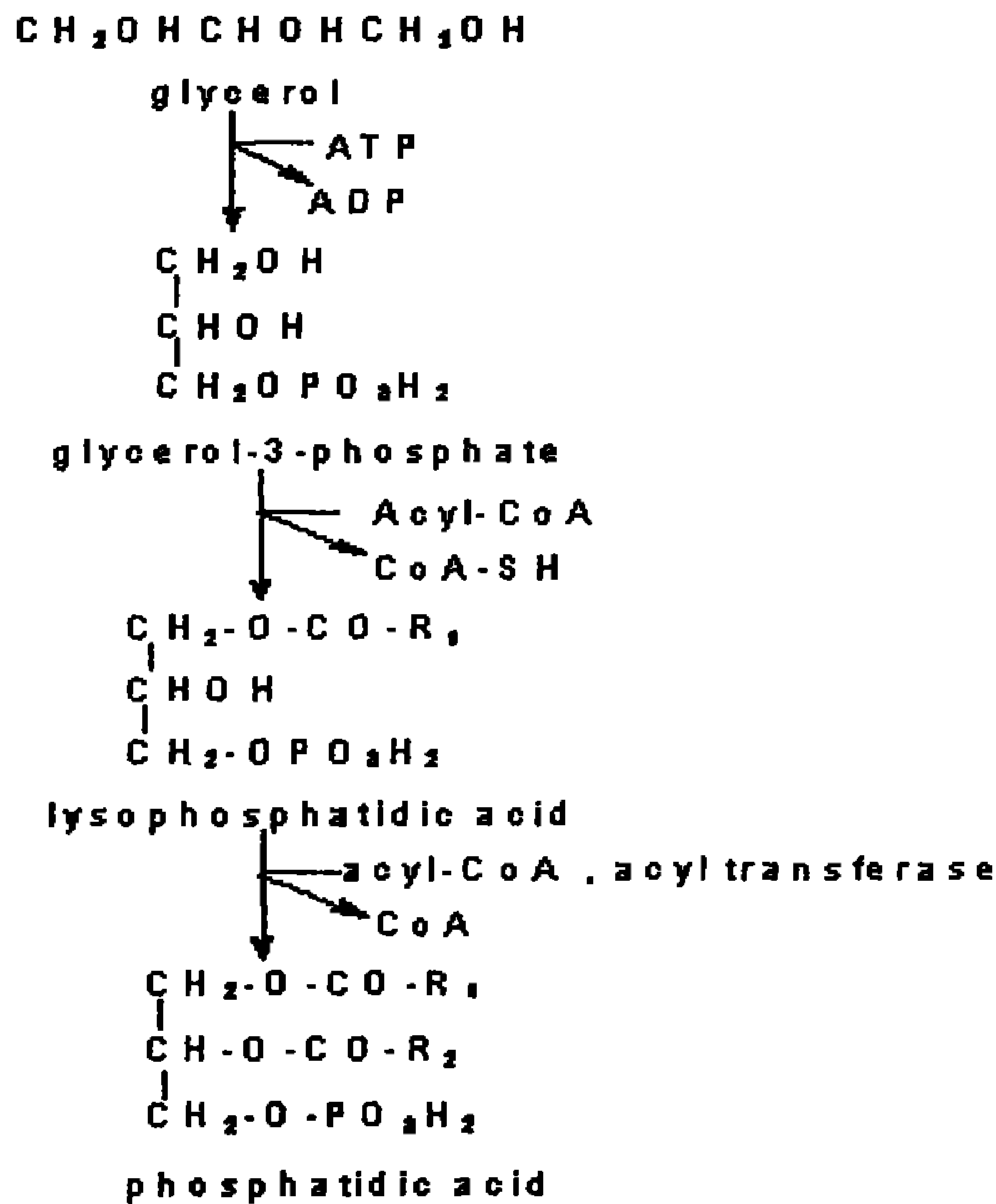
ويخلق الفوسفاتيديل ايثانول امين في الانسجة اللبنية عن طريق حامض الفوسفاتيديك وكلسريد ثنائي في الوقع الاول والثاني (الشكل-10) ويتم نقل الفوسفوريل كولين والفوسفوريل ايثانول امين الى الكلسيريد الثنائي من CDP-choline و CDP-ethanolamine في تخليق الفوسفاتيديل كولين والفوسفاتيديل ايثانول امين على التوالي، اثنان من انزيمات kinases الذائبة تؤدي الى تكوين الفوسفوريل كولين وفوسفوريل ايثانول امين في الانسجة اللبنية الذي يمكن الكشف عنها في الحليب وهذه المركبات هي مولدات لمشتقات CDP ويستفاد من الكلسيريدات الثنائية ومشتقات CDP في تفاعلات الفوسفوريل كولين والفوسفوريل ايثانول امين ترانزفيريز في التخليق الحيوي للفوسفوليبيدات يليها ازالة اسيل.

**تخليق حامض الفوسفاتيديك:** يتركب حامض الفوسفاتيديك بواسطة إما تفاعل كلسيرول -3- فوسفيت مع Acy-CoA ثم اختزال الكربونيل الى مجموعة هيدروكسيل بواسطة NADPH ثم استرة مجموعة الهيدروكسيل بواسطة جزيئة ثانية من Acyl-CoA (الشكل-11) أو يتركب من استرة مجموعة الأسيل الدهنية مع dihydroxy phosphate بوجود dihydroxy acetone phosphate acyl transferase لتكوين 1-acyl-dihydroxyacetonephosphate (الشكل-12).



الشكل (10) المسالك في التخليق الحيوي لكلسيرو فوسفوليبيدات الحليب.

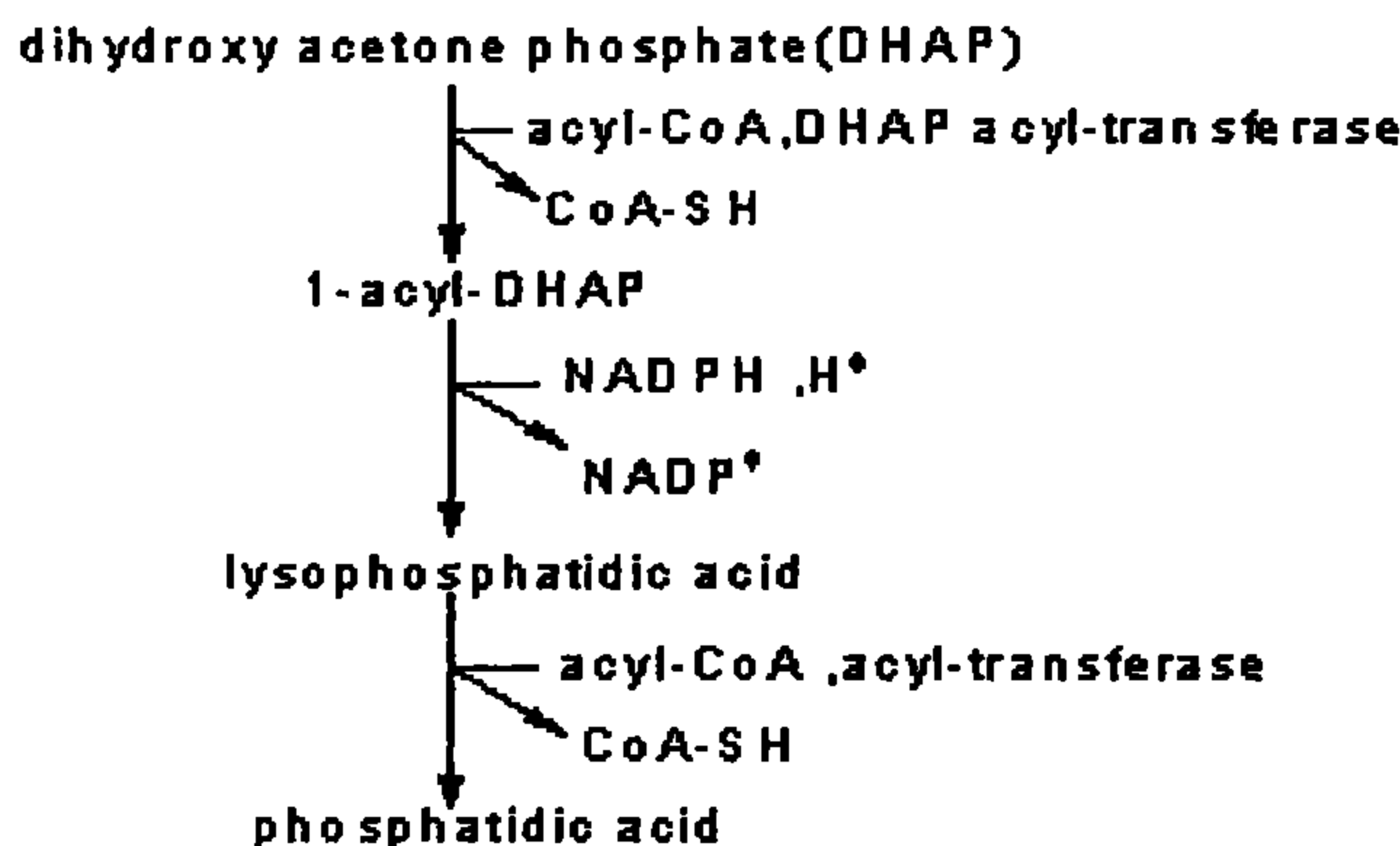
تخليق الفوسفاتيديل ايثانول أمين: يتركب بواسطة فسفرة الايثانول أمين بواسطة ATP بوجود إنزيم ethanolamine kinase لتكوين ايثانول أمين فوسفيت حيث يتفاعل الايثانول أمين فوسفات مع (CTP) cytidine triphosphate لتكوين cytidine diphosphate ethanolamine (CDP)، التفاعل السابق يحدث بوجود phosphoethanolamine cytidyl transferase حيث يتفاعل CDP- ethanolamine مع الكلسيريد الثنائي لتكوين فوسفاتيديل ايثانول أمين بوجود phosphoethanolamine transferase.



الشكل (11) التخليق الحيوي للفوسفاتيديدك من الكسيرول.

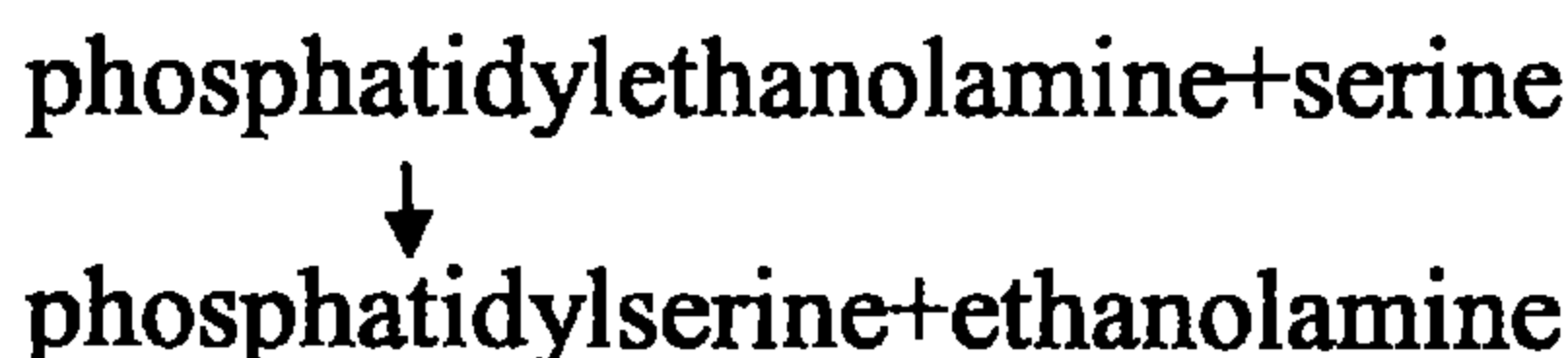
تخليق الفوسفاتيديل كولين: يحدث بواسطة فسفرة الكولين بواسطة ATP بوجود choline kinase ويحدث تفاعل فوسفوكولين مع CTP بوجود phosphor choline cytidyl transferase لتكوين CDP-choline ثم تفاعل CDP- choline مع كلسيريد ثنائي لتكوين فوسفاتيديل كولين بوجود phosphocholine transferase او يمكن تخليق الفوسفاتيديل كولين بواسطة إضافة مجموعة ميثيلين إلى

المجموعة الأمينية للفوسفاتيديل ايثانول أمين بواسطة adenosyl methionine-S بوجود phosphatidyl ethanolamine transferase (الشكل-12).



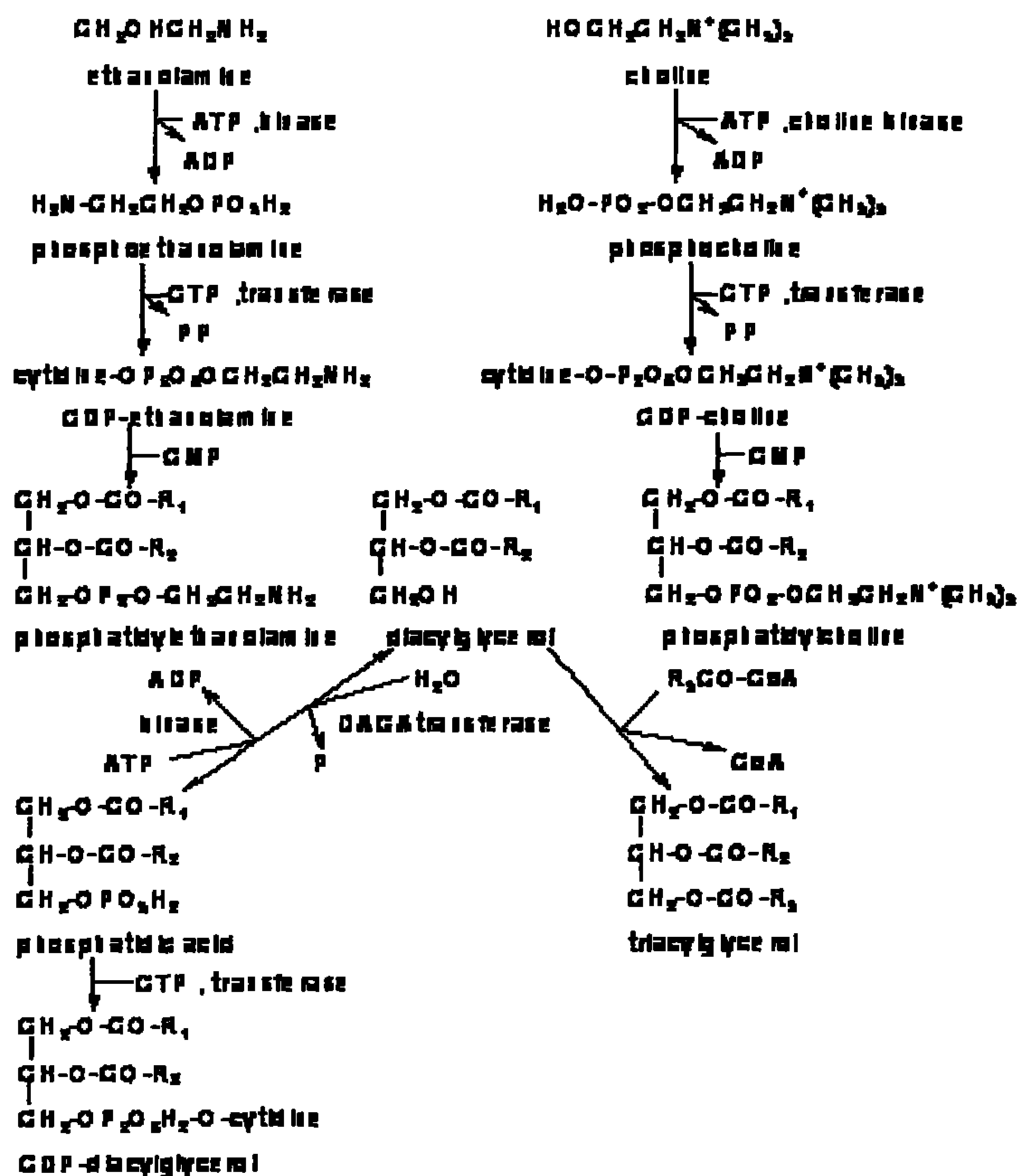
الشكل (12) التخليق الحيوي لحامض الفوسفاتيديك من ثنائي هيدروكسي أسيتون فوسفيت.

تخليق الفوسفاتيديل سيرين: يتكون بواسطة استبدال مجموعة الايثانول أمين بواسطة سيرين (الشكل-12).

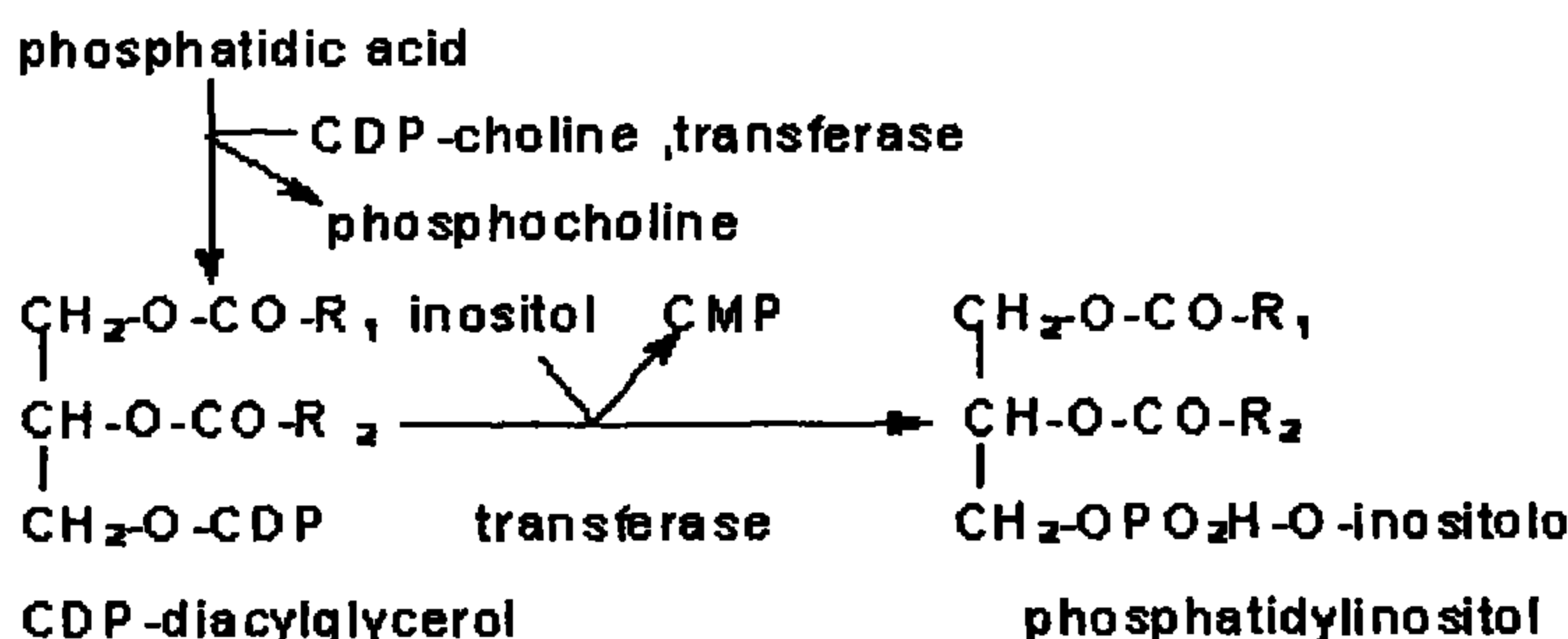


تخليق الفوسفاتيديل اينوسيتول: يحدث من تفاعل حامض الفوسفاتيديك مع CDP-choline لتكوين CDP-diglyceride يتبع ذلك نقل حامض الفوسفاتيديك إلى اينوسيتول (الشكل-13).

تخليق السفنجوليبيدات: تحتوي لبيدات الحليب على جزيئة سفنجوسين الذي تخلق في الغدة اللبنية ويخلق السفنجوسين من السيرين بواسطة الخلايا اللبنية مع مجاميع الاسيل ومجموعة الفوسفوريل كولين من CDP-choline الذي يتم دمجها الى السفنجوميلين.



الشكل (12) تخليق الكلستروفوسفوليبيدات.



الشكل (13) التخليق الحيوي للفوسفاتيديل اينوسيتول

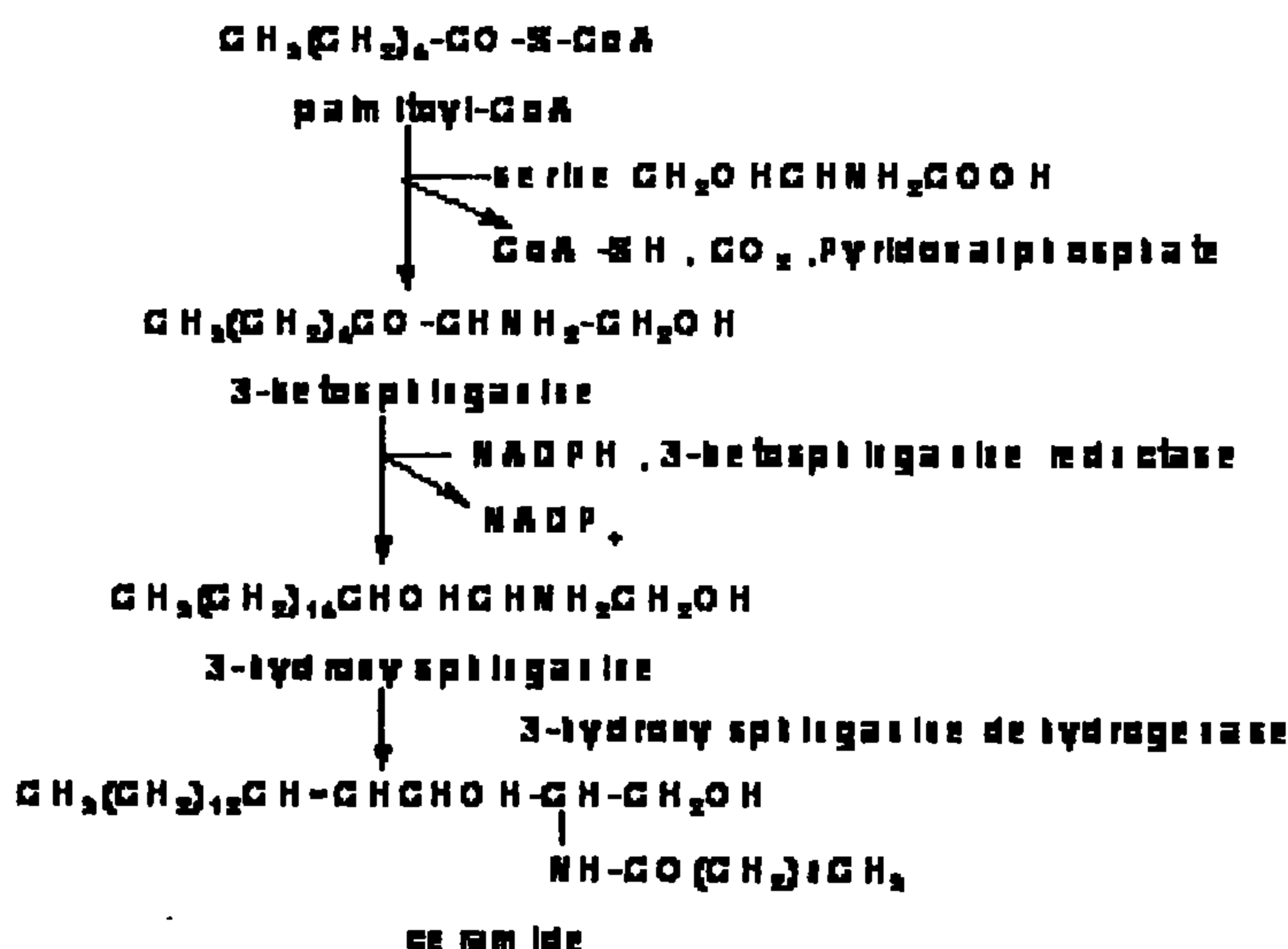
تخليق السفنجوميلين: يخلق في الغدة اللبنية من السيرين بواسطة خلايا الغدة اللبنية ومع مجموعة الأسيل والفوسفوريل كولين من CDP-choline الذي يندمج مع سفنجوميلين حيث تتفاعل المجموعة الأمينية للسفنجوسين مع acyl-CoA بوجود

إنزيم sphingosine acyl transferase لتكوين N-acyl-sphingosine أو ما يعرف سيراميد ceramide وتفاعل السيراميد مع CDP-choline بوجود ceramide choline phosphotransferase لتكوين سفنجوميلين (الشكل-14).

**تخليق الكولسترول:** يمكن ان يكون اصل الكولستيرول من الغذاء والذي يخلق بواسطة الانسجة الاخرى في الحيوان او يخلق في الغدة نفسها ويخلق الكولستيرول من الخلايا بواسطة مسلك يتضمن ميفالونيت وسكوالين كمركبات وسطية ويحدث تخليق استرات الكولستيرول في الغدة اللبنية، ويحدث تخليق الكولسترول في ثلاث مراحل هي:

1. تخليق الميفالونيت.
2. تحويل الميفالونيت الى سكوالين.
3. تحويل السكوالين الى كولسترول.

**تخليق الميفالونيت:** يبدأ مسلك تخليق الكولسترول في الساييتوسول مع تخليق الميفالونيت من الخلايا النشطة وتعتبر الخلايا النشطة المصدر الرئيسي للكولسترول.



الشكل (14) التخليق الحيوي للسفنجوميلين.

في الحيوانات حيث يحصل تكثيف جزيئتان من الخلايا النشطة معا لتكوين خلايا حامض الخليك النشط acetoacetyl-CoA بوجود Thiolase او  $\beta$ -ketothiolase

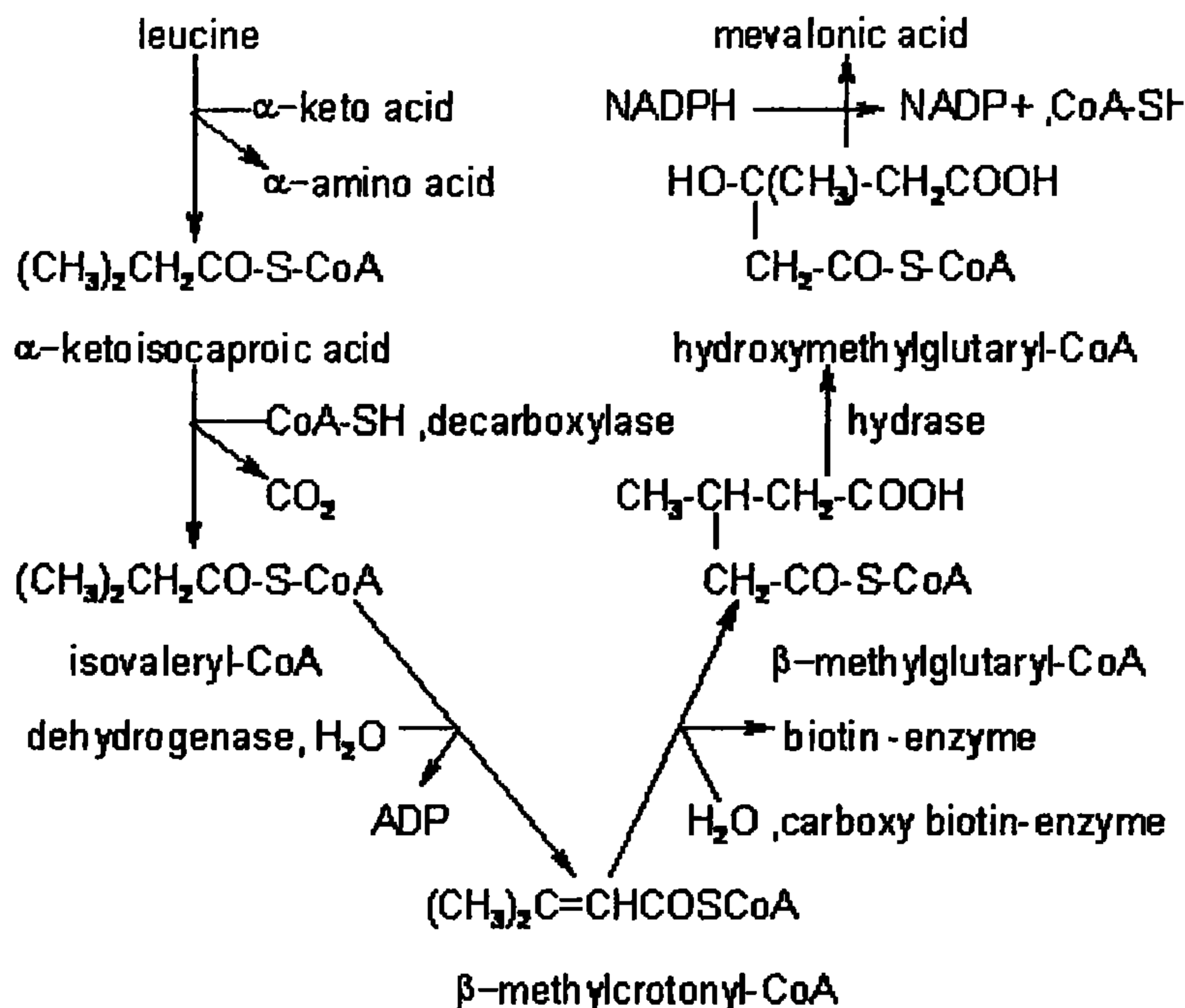
**Diagram illustrating the steps of fatty acid synthesis:**

The diagram shows the following reactions and intermediates:

- Step 1:** Two molecules of acetyl-CoA ( $\text{CH}_3\text{-CO-S-CoA}$ ) are converted by the enzyme **thiolase** into acetoacetyl-CoA ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO-S-CoA}$ ). This step involves the release of CoA-SH.
- Step 2:** Acetoacetyl-CoA reacts with another molecule of acetyl-CoA, catalyzed by **acetyl-CoA synthase**, to form 3-hydroxy-3-methylglutaryl-CoA (HMG-CoA) ( $\text{HOOC-CH}_2(\text{CH}_3,\text{OH})\text{CH}_2\text{CO-S-CoA}$ ). This step also releases CoA-SH.
- Step 3:** HMG-CoA is converted to mevalonic acid ( $\text{HOOC-CH}_2(\text{CH}_3,\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) by the addition of  $\text{NADP}^+$  and the release of  $\text{NADPH}$ .

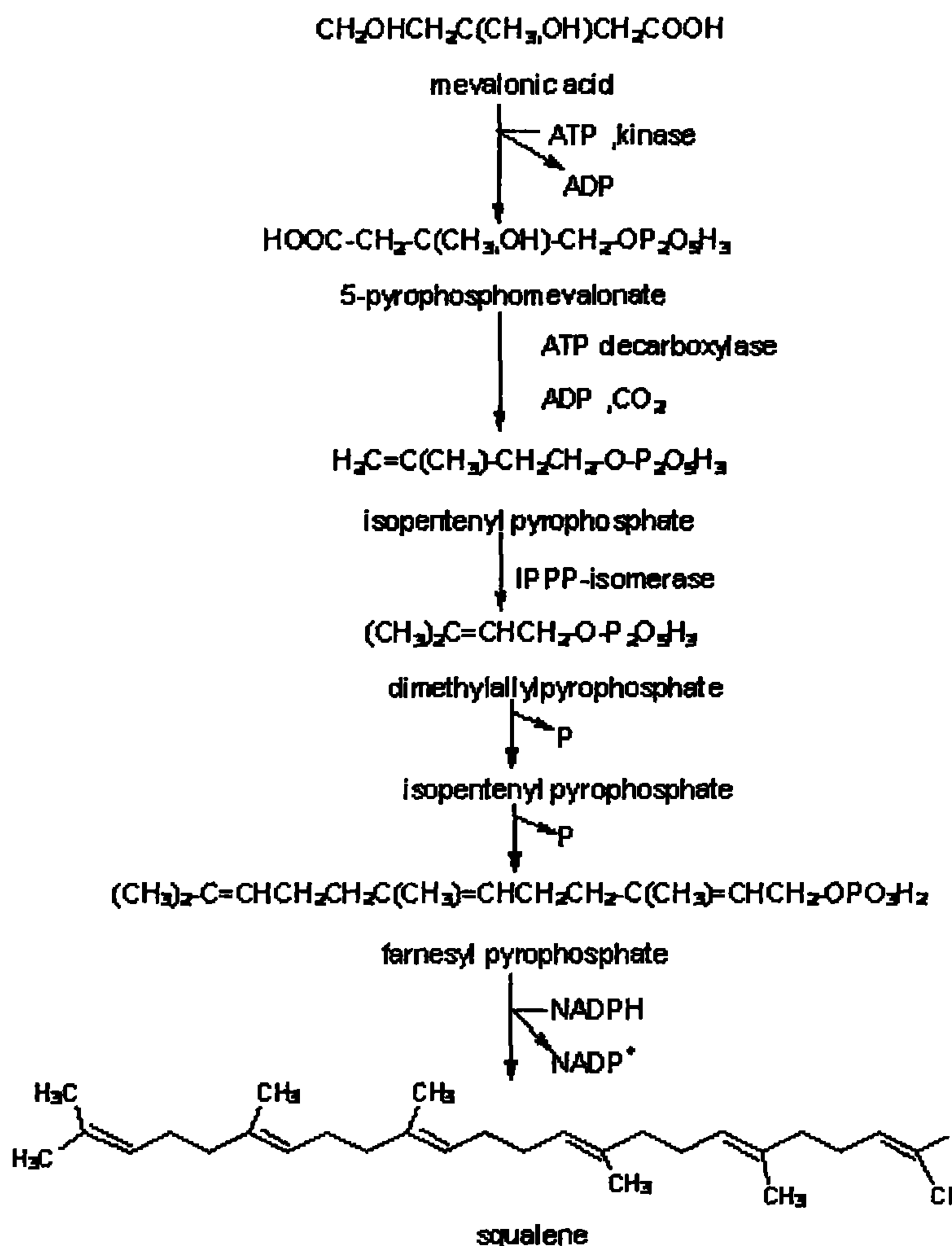
[illegible]

134



الشكل (17) التخليق الحيوي للميفالونيك.

تحويل الميفالونيت إلى السكوالين: تخليق السكوالين يتضمن تحويل الميفالونيت إلى isopentenyl pyrophosphate, dimethylallyl pyrophosphate ترتبط معاً لانتاج farnesyl pyrophosphate ثم سكوالين، أربع تفاعلات تحول الميفالونيت إلى isopentenyl pyrophosphate ومن ثم إلى dimethylallyl pyrophosphate (الشكل 18) وكل الخطوات الثلاثة الأولى تستهلك ATP اثنان لتكوين بيروفوسفيت في الموقع الخامس والثالث لتعجيل نزع مجموعة الفوسفيت وتكوين الاصرة المزدوجة في الخطوة الثالثة وتتم فسفرة مجموعة الهيدروكسيل الثالثة بوجود pyrophosphomevalonate decarboxylase يليه إزالة الشكل trans لمجموعة الفوسفيت ومجاميع الكربوكسيل لتكوين اصرة مزدوجة في isopentenyl pyrophosphate ثم يحصل تناظر الاصرة المزدوجة لانتاج

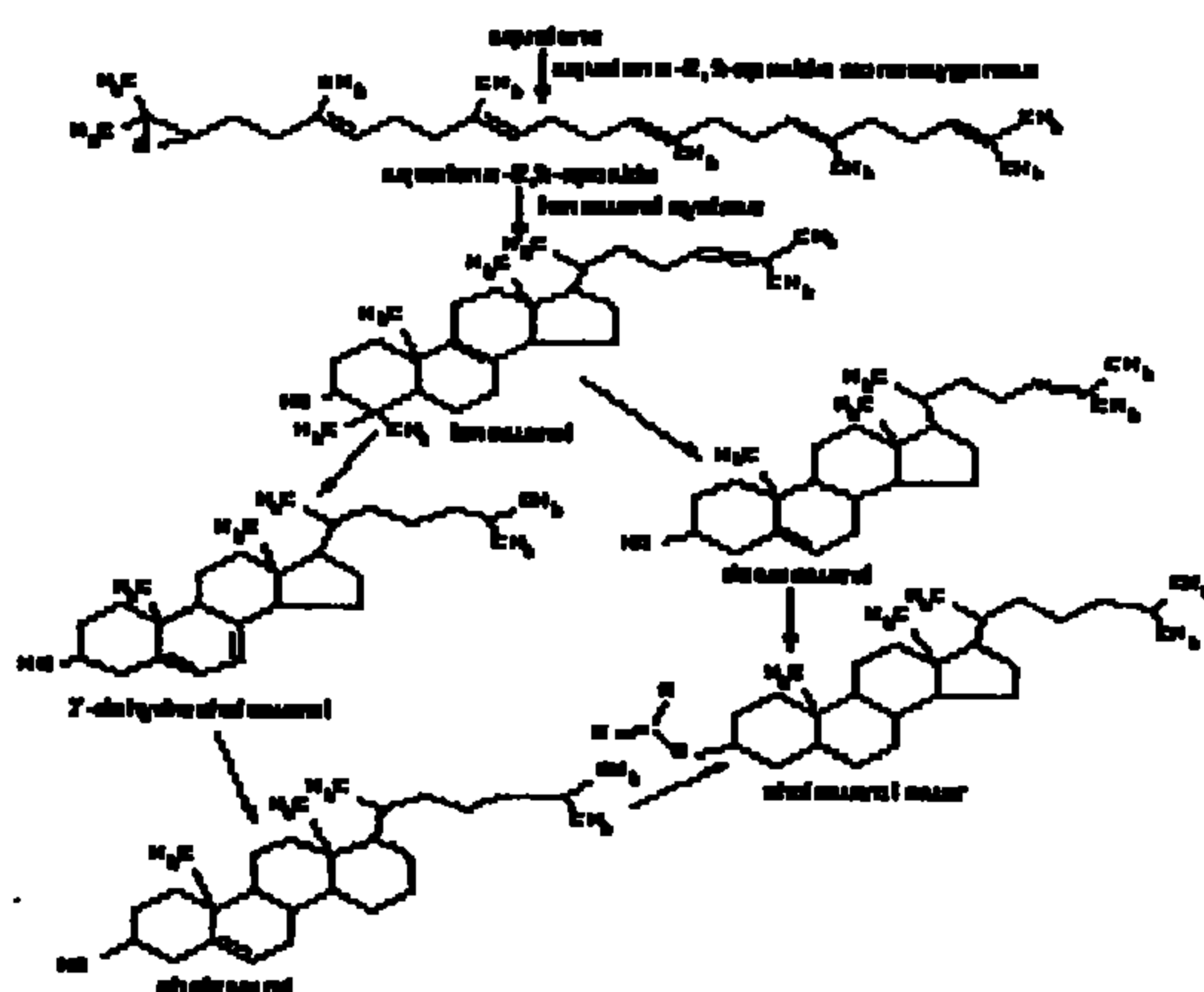


الشكل (18) تحويل الميفالونيت إلى سكوالين.

dimethyl allyl pyrophosphate وتكثيف المركبات الوسيطة ينتج geranyl pyrophosphate ثم إضافة مجموعة isopentenyl خماسية ذرات الكربون لتكوين farnesyl pyrophosphate وكل الخطوات في إنتاج farnesyl pyrophosphate تحدث مع تحرير بيروفوسفيت والتحليل المائي يجعل من تلك التفاعلات فإن روابط وحدات الايزوبرين لتكوين farnesyl pyrophosphate ثم يحصل ارتباط جزئيتين من farnesyl pyrophosphate لتكوين السكوالين بوجود squalene monooxygenase.



تكوين الكولسترول: تحويل السكوالين الى squalene-2,3-epoxide (الشكل 19) وهذا التفاعل يحتاج الى FAD, NADPH كمرافقات انزيمية وتحتاج الى الاوكسجين بالاضافة الى البروتين السايكوبلازمي المسمى soluble protein activator ويعمل انزيم 2,3-oxidosqualene lanosterol cyclase على تحفيز التفاعل الثاني الذي يتضمن تحويل hydride ions ومجاميع المثليل ويتم تحويل السكوالين الى كولسترول بواسطة إنزيمات الميكروسومال الذي تحتاج وجود أوكسجين حيث يرتبط السكوالين مع البروتين الناقل للستيروول حيث يساهم المعقد في التفاعلات المتسلسلة حيث ينتج الكولسترول من ارتباط ذلك البروتين الناقل حيث يتأكسد السكوالين بواسطة Squalene epoxidase أو ما يطلق عليه hydroxylase وجزئية أوكسجين لتكوين 2,3-oxidosqualene أو ما يطلق عليه Squalene-2,3-epoxide الذي يكون مركب حلقي بواسطة oxidosqualene cyclase أو Squalene oxide cyclase لتكوين ستيروول أو ما يسمى لانوستيروول ارتفاع مستوى الكولسترول في الدم يسبب تثبيط استرجاعي لتحويل السكوالين الى لانوستيروول ويحصل اختزال الاصرة المزدوجة في السلسلة الجانبية من اللانوستيروول لتكوين 24,25-dihydrolanosterol الذي يفقد ثلاث مجاميع مثيل بشكل ثاني اوكسيد الكربون لتكوين cholesterol الذي يفقد هيدروجين لتكوين 7-dehydrocholesterol الذي أما أن يختزل إلى كولسترول أو يستفاد منه مباشرة لتخليق فيتامين D<sub>3</sub>.



الشكل (19) تخليق الكولسترول من السكوالين عن طريق اللانوستيروول.

## التركيب البنائي للبيدات في الحليب

أ. الكليسيرولات ثلاثية الاسيل triacylglycerols: تخلق في الغدة اللبنية بواسطة اليات انزيمية الذي تتم استرتها بواسطة الاحماض الدهنية في كل موقع من جزيئة الكليسيرول وهذه التراكيب لها تأثير على الصفات الفيزيائية وقابلية الهضم لدهن الحليب وبسبب وجود الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة يعاني من مشاكل تكنولوجية ويحصل على الكليسيرول اللازم لتخليق لبيدات الحليب من لبيدات الدم المتحللة والذي تتضمن الكليسيرول الحر والكليسيريدات الأحادية أو جزيئات من الكلوكوز وكمية قليلة جدا من كليسيرول الدم الحر ويحفر تخليق الكليسيريدات الثلاثية في الخلايا بواسطة الإنزيمات الذي تقع على الشبكة الاندوبلازمية حيث تتم استرة الأحماض الدهنية بشكل غير عشوائي أي تتم استرة الأحماض الدهنية من C12:0-C16:0 في الموقع الثاني Sn-2 بينما الأحماض الدهنية من C4:0-C6:0 في الموقع الثالث Sn-3 (جدول-38) ويختلف تركيب الاحماض الدهنية للكليسيريدات ثلاثية الاسيل مع اختلاف كل جنس فالنسبة العالية من الاحماض الدهنية في الموقع الثاني من الكليسيريدات الثلاثية هو حامض البالميتيك بسبب وجود عوامل غير معروفة في الخلايا الذي تحور تخصص انزيمات acyltransferases المتضمنه تخليق الكليسيرول ثلاثي الاسيل ويوجد الميرستيك بتركيز مرتفع في الموقع الثاني الا ان حامض الستياريك يتركز في المواقع الاولى وخاصة الموقع الاول وتتركز الاحماض الدهنية غير المشبعة في المواقع الاولى وتوجد الاحماض الدهنية طويلة السلسلة من كربون 20 - 22 في الموقع الثالث وتتركز الاحماض الدهنية غير المشبعة في الموقع الثاني من الكليسيرول ثلاثي الاسيل وخلال الهضم للدهون بواسطة لايبيز البنكرياس فأن المنتوج الرئيسي هو احماض دهنية حرة مشتقة من المواقع الاولى والثالثة والثانية من الكليسيرول احادي الاسيل وتركيز الأحماض الدهنية C18:0, C4:0 بأنه محدد للسرعة لانه ضروري لحفظ اللبيدات السائلة في درجة حرارة الجسم ويمكن ملاحظة بعض الصفات:

1. حامض البيوتانويك والهكسانويك مؤسرة تقريبا في الداخل بينما الاوكتانويك والديكانويك اكثر شيوعا في الموقع الثالث Sn-3.

جدول (38) التركيب لبنائي للأحماض الدهنية.

FA	الابقار			الانسان			الارنب		
	SN-1	SN-2	SN-3	SN-1	SN-2	SN-3	SN-1	SN-2	SN-3
C4:0	-	-	35.4	-	-	-	-	-	-
C6:0	-	0.9	12.9	-	-	-	-	-	-
C8:0	1.4	0.7	3.6	-	-	-	-	19.2	33.7
C10:0	1.9	3.0	6.2	0.2	0.2	1.1	-	22.5	22.5
C12:0	4.9	6.2	0.6	1.3	2.1	5.6	-	3.5	2.8
C14:0	9.7	17.5	6.4	3.2	7.3	6.9	2.7	2.1	2.6
C16:0	3.4	32.3	5.4	16.1	58.2	5.5	24.1	12.7	27.8
C16:1	2.8	3.6	1.4	3.6	4.7	7.6	4.1	1.3	1.5
C18:0	10.3	9.5	1.2	10.0	3.3	1.8	1.9	3.5	0.9
C18:1	30.0	18.9	23.1	46.1	12.7	50.4	40.8	14.6	3.8
C18:2	1.7	3.5	2.3	11.0	7.3	25.0	15.6	25.1	6.4
C18:3	-	-	-	0.4	0.6	1.7	3.4	3.5	2.0

2. تحصل زيادة في نسبة الاسترة في الموقع الثاني مع زيادة طول السلسلة للحامض الدهني إلى C16:0 وهو اكثر ملاحظ في دهن حليب الام مقارنة مع دهن حليب الأبقار وخاصة الحامض الدهني البالميتيك.
3. يتاستر الحامض الدهني الستياريك بصورة رئيسية في الموقع الأول Sn-1.
4. تتم استرة الأحماض الدهنية غير المشبعة بصورة رئيسية في الموقع الأول والثالث.

ب. الفوسفوليبيدات: يحصل توزيع الاحماض الدهنية في المواقع الاولى والثانية من الكليسيروفوسفوتيدات من حليب العديد من الاجناس باستعمال انزيم phospholipase A ففي فوسفاتيديل كولين وفوسفاتيديل ايثانول امين، فإن الاحماض الدهنية المشبعة موجودة بتركيز مرتفع في الموقع الاول ماعدا حامض الميرستيك وغير المشبعة في الموقع الثاني ويختلف تركيب الاحماض الدهنية الا انه هناك تشابة مع الليبيدات المتقابلة لحليب الام.

### أهمية توزيع الأحماض الدهنية

1. له تأثير على درجة الانصهار والصلابة للدهن الذي يمكن تقليلها بواسطة التوزيع العشوائي، يمكن أن يتم نقل الاسترة بواسطة المعاملة مع كلوريد الزنك أو أنزيميا تحت بعض الظروف.

2. إنزيم اللايباز البنكرياسي منخفض للأحماض الدهنية في الموقع الأول والثالث ومع ذلك فإن C4:0 إلى C8:0 يحصل تحريرها بسرعة من دهن الحليب وهذه الأحماض الدهنية ذائبة في الماء ومنتص بسرعة من الأمعاء ويحصل امتصاص الأحماض الدهنية المتوسطة والطويلة السلسلة أكثر كفاءة بشكل كلسيريدات أحادية من الأحماض الدهنية الحرة وهي مهمة لهضم اللبيدات بواسطة الأطفال الرضع اللذين تكون قابليتهم محدودة لهضم اللبيدات بسبب غياب أملاح الصفراء، فالأطفال هم القابلة لايض دهن حليب الأم أكثر فعالية من دهن حليب الأبقار وسبب النسبة العالية من C16:0 الذي يؤسّر في الموقع الثاني وتأثير الاسترة على قابلية الذوبان لدهن الحليب بواسطة الأطفال الرضع.

### الطعوم والطعوم الغريبة في الحليب

الطعم صفة مهمة في الحليب ومشتقاته حيث أن المستهلك يتقبل أو يرفض الحليب ومشتقاته بسبب الطعم أكثر من أي صفة أخرى فالحليب الطازج ذات طعم حلو خفيف وقليل النكهة طعم الحليب ناتج عن تداخلات معقدة للطعوم من عدد كبير من المكونات منها الدهن فالحليب الطازج المسحوب من الضرع يكون ذات طعم مميز يعرف طعم الحليب الطازج ومن غير الممكن تعريف طعم الحليب الطازج بسبب كونه خليط معقد من الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة وتكثيفها ونواتج أكسدتها مثل الالديهايدات والكحولات والكيتونات ومركبات الكبريت وثاني أكسيد الكربون والمنتجات الطيارة الأخرى الذي توجد طبيعياً بكميات قليلة في الحليب وتحليل نكهة الحليب هي مشكلة معقدة بسبب طبيعتها غير المتجانسة وهناك العديد من العوامل الذي لها تأثير على طعم الحليب والذي بعضها يكون قبل خروج الحليب من الضرع أو بعد ترك الحليب للضرع والذي تصل آلية من خلال العلف والأدغال والتركيب الكيميائي ونشاط الإنزيمات الطبيعية والبكتريا الملوثة والملوثات الكيميائية والمعاملة الحرارية والمحفزة خلال العمليات التصنيعية، المصادر الرئيسية لمواد الطعم في الحليب هو الحليب نفسه وهدم مكوناته خلال عمليات التصنيع والخزن، المركبات الطيارة الاعتيادية في الحليب أصلها هو ايض دهن الحليب ومركباته الناتجة عن الايض كالأحماض الدهنية سكرام وكاما لاكتونات واهيدروكربونات والكحولات ونشاط الإنزيمات الطبيعية والبكتريا الملوثة والملوثات الكيميائية والمعاملة الحرارية والمحفزة خلال العمليات التصنيعية، المصادر الرئيسية لمواد الطعم في الحليب هو الحليب نفسه وهدم مكوناته خلال عمليات التصنيع والخزن، المركبات الطيارة الاعتيادية في الحليب أصلها هو ايض دهن

الحليب ومركباته الناتجة عن الايض كالأحماض الدهنية سكما وكاما لاكتونات واهيدروكربونات والكحولات والمثيل كيتون.

آليات تطور الطعم في الحليب ومشتقاته: هناك اكثر من 200 مركب طيار ثم التعرف عليها في الحليب ومشتقاته مسؤولة عن الطعوم والطعوم الغريبة في الحليب ومشتقاته وتعتبر اللبيدات هي المصدر الرئيسي لمركبات الطعم في الحليب ومشتقاته وهي ناتجة عن آلية تتضمن تحلل مائي للدهن lipolysis وإزالة مجموعة الكربوكسيل وإزالة الماء والأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية مما تنتج كيتونات، لاكتونات، الديهايدات.

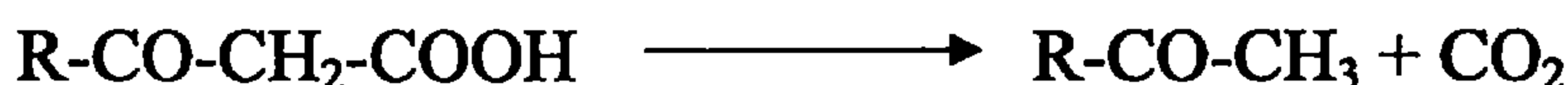
1. النقل: العوامل الفسيولوجية المختلفة والعوامل الكيميائية والعوامل السيكولوجية الذي تحدث في الجسم قبل إفراز الحليب مسؤولة عن الطعم للحليب الخام وكذلك الأعلاف والملوثات والعوامل السامة تسبب طعوم في الحليب، فأن علف Lucerene يعطي طعم بقري في الحليب بسبب مركب ثنائي مثيل الكبريتيد، عباد الشمس وعلف Lucerene والشوفان ناتجة عن كاما لاكتونات في الزبد وهناك تقنيات متطورة لحماية الدهن من التحلل مائيا والهدرجة في الكرش كما تحصل إضافة الماء إلى الأحماض الدهنية اهيدروكسيلية في الموقع العاشر مما تطرأ أكسدة بيتا لتكوين كاما لاكتونات ذي 12 ذرة كربون، يزداد محتوى اللاكتونات والمثيل كيتون في الحليب بسبب الأعلاف منخفضة الدهن وتقل مع تناول الأعلاف الغنية الدهن، الأعلاف الحبوبية تحفز تكوين الأحماض الدهنية المتفرعة المثلثية مثل 4-methyl lactonic acid الذي تعزى إلى الطعم كما يعتبر التلوث من الأسباب الرئيسية للطعوم الغريبة في الحليب حيث تنتقل مركبات كلوروفينولات الناتجة عن استخدام مبيدات الحشرات وقاتل الأعشاب والمعقمات وقاتل الفطريات، كما يحصل تغير الحالة الفسيولوجية للأبقار يؤدي إلى تغيرات في طعم الحليب.

2. التفاعلات الأنزيمية: بعض التفاعلات المحفزة بواسطة إنزيمات الحليب أو الميكروبية تلعب دوراً مهماً في طعم الحليب ومشتقاته فالإنزيمات المحللة للدهن تسبب هدم الدهون إلى أحماض دهنية حرة ومثيل كيتون وكحولات ثانوية ولاكتونات أي أن تحلل الدهن يساعد في تطور الطعم المميز في الاجبان والذي تسبب طعوم غريبة في منتجات الألبان الأخرى.

3. التفاعلات غير الإنزيمية: بعض الآليات تحدث في الحليب ومشتقاته المعامل بالحرارة مثل الحليب المكثف والمجفف وبعض الطعوم تعزى إلى التفاعلات الناتجة عن الإشعاع والطعم المنتج بفعل التفاعلات غير الإنزيمية مثل الأكسدة والحرارة والإشعاع.

أ. الأكسدة: تسبب الأكسدة طعوم غريبة في الحليب ومشتقاته، فالأكسدة الذاتية للدهن تعطي هيدروبيروكسيدات الذي تتحول إلى كيتونات والديهيدات فالكيتون Oct-1-en-3-one هو أحد المركبات الذي تعطي الطعم المعدني في الحليب إلا إنها أحد مكونات الطعوم غير المرغوبة في جبن كامبري وتعتبر الأحماض الدهنية غير المشبعة من المولدات للطعم والنكهة ومن الأحماض الدهنية هي linolenic acid, oleic acid, archidonic acid, linoleic acid, ومناظراتها ومن المركبات المسؤولة عن الطعم المتأكسد في الحليب هي alka-2,4-dienal, alk-2-enal, alkanals بينما في الحليب الفرز الخالي من الدهن والذي يحتوي نسبة عالية من الفوسفوليبيدات الذي تكون غنية بالأحماض الدهنية غير المشبعة، تحصل أكسدة ذاتية بدرجة حرارة أقل من 100م حيث يضاف الأوكسجين إلى مجموعة المثيلين القريبة من الاصرة المزدوجة مما يؤدي ذلك إلى تكوين هيدروبيروكسيدات الذي تتحلل إلى الدهيدات ذات سلسلة مستقيمة مثل hexanal وفي حالة إنتاج 13-هيدروبيروكسيد من حامض linoleic acid أو تكوين هيدروبيروكسيد ROOH من تفاعل مباشر بين الأحماض الدهنية غير المشبعة والأوكسجين. يمكن فصل العديد من اللديهيدات من منتجات الألبان أو حصول تفاعلات ثانوية في حالة التناظر مثل تحويل non-3-enal إلى non-2-enal أو تكوين أحماض دهنية عديدة عدم التشبع الذي توجد بكميات قليلة جدا مثل hept-cis-4-enal من 9,13-isolinoleic acid فالأحماض الدهنية الأساسية C18:2, C18:3, C20:4 الذي تحتوي اصرة مزدوجة من نوع cis المفصول بواسطة مجموعة مثيلين أو تكوين deca-2,4-dienal من linoleic acid يمكن التعرف على وجود oct-1-en-3-one كمركب مسؤول عن الطعم الورقي في الحليب ويمكن تكوين oct-2-en-3-one من C20:4 كما أن المركب deca-1-cis,5-dien-3-one المسؤول عن الطعم المعدني والسمكي في الزبد وتؤدي أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة إلى إنتاج مركبات اليفاتية طيارة مثل الكحولات واللاكتونات والاسترات والأحماض العضوية والهيدروكربونات.

ب. التسخين: تصنع معظم منتجات الألبان من الحليب المعامل بالحرارة خلال عمليات التصنيع المختلفة والذي تسبب ظهور طعم في منتجات الألبان حيث يحصل هدم الدهون عند التسخين مما يؤدي ذلك إلى تكوين مركبات مسؤولة عن الطعم المسخن ويحصل تحرير حامض كيتوني من نوع بيتا نتيجة تحلل الدهن في الحليب المبخر وإزالة مجموعة الكربوكسيل من الأحماض الدهنية لإنتاج مثيل كيتون



كما يحصل تكوين لاكتونات من الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية من نوع بيتا، كما أو كلسيريدات ثلاثية عند التسخين لمنتجات الألبان الحاوية أحماض دهنية هيدروكسيلية في الموقع سكما الأكثر شيوعا وجود سكما-لاكتون في منتجات الألبان من حليب الماعز ويحصل تكوين  $\delta$ -lactone pyranones أو  $\gamma$ -lactone furanone الناتجة عن التفاعلات البنية ويحصل إنتاج مثيل كيتون ولاكتونات في الزبد المخزون بدرجة حرارة 10م واللاكتونات مسؤولة عن الطعم المميز للزبد المسخن بسبب التسخين، الهدم العشوائي للبيدات والتفاعلات الثانوية الذي تؤدي إلى إنتاج مركبات حلقة غير متجانسة ومركبات كيميائية طيارة.

ج. الإشعاع: تعريض الحليب لضوء ذات طول موجي اقل من 500 نانوميتر بسبب طعوم غير مرغوبة الذي يحصل تطورها بسرعة وخلال ساعات، فأن تعرض دهن الحليب لأشعة كما يسبب تسخين عشوائي أو غير منتخب للأحماض الدهنية مما ينتج جذور حرة ويعمل الضوء على تحليل الأحماض الدهنية إلى جذور حرة الذي ترتبط لتكوين مركبات كربونيلية وكبريتية والمركب الأساسي في الطعوم غير المرغوبة.

4. التفاعلات الثانوية: يحصل تفاعل مكونات الحليب المتحللة خلال المعاملات الحرارية مما تعطي مركبات طعم ومن المركبات المتكونة من التفاعلات الثانوية هي:

أ. المركبات الاوكسجينية: هناك العديد من الطعوم المهمة الناتجة عن الأكسدة الذاتية البسيطة للأحماض الدهنية غير المشبعة مثل nonanal الذي يتأكسد إلى أحماض مقابلة إلا أن حدوث الأكسدة الذاتية مع الالديهايدات غير المشبعة ويحصل تكوين

- octanal اعتيادي و glyoxal، هبتانال اعتيادي، malonaldehyde حيث يحصل تحويل الأحماض الدهنية متعددة عدم التشبع إلى الديهايدات تعطي طعم مميز.
- ب. المركبات الكبريتية: دهن الزبد الحاصل على من الزبد المتأكسد يعطي طعم سمكي وعند التسخين للدهن مع كبريتيد الهيدروجين يختفي الطعم السمكي غير المرغوب كليا ويتحول إلى نكهة الدهن المحروق.
- ج. المركبات النتروجينية: هذا الطعم ناتج عن الأحماض الدهنية منخفضة الوزن الجزيئي الذي تنتج عن أكسدة اللبيدات.

### أنواع الطعوم الغريبة في الحليب

هناك العديد من مجاميع الطعوم الغريبة في الحليب وهي الطعوم المحفزة بالحرارة والضوء والأكسدة والنقل والتحليل والبكتريا فأن عدد كبير من المركبات تعطي طعما مرغوبا عندما توجد بتركيز منخفض في الحليب ومشتقاته إلا إنها تعطي طعما غير مرغوبا عندما توجد بتركيز منخفض ومن مصادر الطعوم الغريبة في الحليب هي العلف كالمولاس ومخلفات الحمضيات والأدغال مثل البصل والثوم أو نكهة البيئة مثل الزيوت والكارولين والعفن أو الفسيولوجية مثل بداية مرحلة الحلب واللبأ ونهاية مرحلة الحلب وارتفاع مستوى الأملاح، الشبق والتهاب الضرع والمرض أو عدم التداول السليم واستخدام الأجهزة غير السليمة مثل حدوث الأكسدة نتيجة نقل وضخ الحليب، كما أن مكونات الحليب لها تأثير على النوعية الحسية للحليب مثل حدوث الأكسدة للأحماض الدهنية مما تنتج الأحماض الدهنية الطيارة والالديهايدات قصيرة السلسلة وخاصة الاسيتالديهايد والكتونات مثل الأسيتون وثنائي الخلات والمركبات الكبريتية مثل كبريتيد الهيدروجين وثنائي ميثيل الكبريتيد والهيدروكربونات مثل الميثان أو اللاكتونات والمركبات النتروجينية مثل الامونيا والأمينات والكحولات مثل الميثانول والايثانول والكحولات قصيرة السلسلة.

1. الطعوم المحفزة بالحرارة Heat induced flavours: معظم الطعوم الغريبة في هذا الصنف هو الطعم المحروق scorched والطعم المتكرمل caramelized والطعم burnt والطعم المطبوخ cooked الذي تعتمد على قساوة المعاملة الحرارية فالبسترة بطريقة HTST مهمة في ظهور الطعم الكبريتي في الحليب الذي يظهر عند الخزن كما أن طعوم اللاكتونات مثل dodelactone - δ مسؤولة عن الطعوم في الحليب المسخن والمحروث فالحليب المعقم بطريقة UHT بعد التعقيم يملك طعم كبريتيد الهيدروجين والطعم المطبوخ الذي يظهر بعد 24 ساعة من خزن الحليب



المعقم كما أن الحليب المعامل بطريقة Uperization والمعبأ في كارتونات يملك طعم مطبوخ، فالطعم المسخن heated ناتج عن تكوين كبريتات طيارة وخاصة كبريتيد الهيدروجين ويمكن ملاحظة طعم stale في الحليب المبستر بسبب ارتباط الحديد من التغيرات البسيطة مثل الأكسدة وتحلل الدهن مائياً.

2. الطعوم المحفزة بالضوء **Light induced flavours**: طعوم غير مرغوبة في الحليب ومشتقاته والذي تحدث أكثر في الحليب المبستر من الحليب الخام المعرض للضوء وهناك نوعين من الطعوم هي الطعوم المنشطة والطعوم المتأكسدة المحفزة بالضوء ويحدث الطعم النشط بسرعة خلال 10 دقيقة من تعريض الحليب إلى ضوء الشمس أو الضوء الصناعي والذي يقل أو يختفي بعد ذلك ويسمى burnt أو burnt feather بينما الطعم المحفز بالضوء يتطور في الحليب مع تطور الطعم المنشط ويسمى الطعم painty الذي يمكن ملاحظته في الحليب المبستر وهو ناتج بسبب أكسدة الأحماض الدهنية أحادية عدم التشبع المحفز بواسطة المعادن، وانتاج الطعم المتأكسد المحفز بالضوء يحتاج كميات كبيرة من الأوكسجين ولا يحدث في الحليب ما لم يتأكسد جميع فيتامين C ويمكن السيطرة عليه من تحديد محتوى الأوكسجين في العبوات ويقل بتقليل كثافة الضوء في مخازن الحليب المبستر أو التعبئة في عبوات داكنة غير شفافة ومن الطعوم الشائعة في الحليب المعرض للضوء هي burnt, sunlight, sunshine, scorched, mushroom, cabbage وهذه الطعوم سببها أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة الأحادية في الكلسيريدات الثلاثية الذي تحتاج كمية كبيرة من الأوكسجين وقد يكون أصل الطعوم الغريبة بعض المواد الكيميائية مثل الحديد والنحاس عندما تتعرض للضوء الطبيعي والصناعي، فان كثافة الضوء وطول وقت التعرض والطول الموجي مسؤولة عن الطعم في الحليب.

3. الطعم المتأكسد **oxidized flavour**: وهي الطعم الناتج عن أكسدة الأحماض الدهنية متعددة عدم التشبع مثل الدهني من الحليب وهو ناتج عن أكسدة الأحماض الدهنية متعددة عدم التشبع مثل C18:4, C18:3, C18:2 في دهن الحليب الذي تحفز بواسطة النحاس والحديد، ومن هذه الطعوم هي طعم الكارتون، الورق المقوى، المعدني، الشحمي، الزيتي والسمكي وهي تتطور عند خزن الحليب وتحدث في الحليب المبستر وغير المجنس ومن العوامل المؤثرة على الطعم المتأكسد في الحليب هي العلف ودرجة الحرارة لل تخزين ومرحلة الحلب وتداول الحليب وعمليات التصنيع. سبب الطعم المتأكسد هو مركبات الكربونيل المتكونة بسبب أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة طويلة السلسلة والطعم الرئيسي هو 1-octan-3-one الذي يعطي الطعم المعدني وطعم الورق المقوى،

يمكن السيطرة على هذه الطعوم من خلال السيطرة على نوعية العلف وخاصة إعطاء الحيوان بعض الأعلاف الذي يملك صفات مضادة للأكسدة وتجنب تعريض الحليب إلى المعادن المحفزة للأكسدة مثل الحديد والنحاس خلال التداول والنقل وعمليات التصنيع وينتج الطعم المتأكسد من الأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية غير المشبعة مثل الكلسيريدات الثلاثية والفوسفوليبيدات واسترات الكلسيرول لانتاج الالديهايدات والكيتونات والكحولات.

4. طعوم تحلل الدهن مائيا **lipolytic flavours**: وهي الطعوم الناتجة عن فعل نشاط إنزيمات اللايبيزات على الدهون لانتاج الطعم المتزنخ والبيوتريكي والطعم المر والصابوني والماعزي وهذه الطعوم ناتجة عن الأحماض الدهنية الحرة الناتجة بفعل إنزيم اللايبيز المحفز بواسطة تحلل الدهن مائيا وسببة الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة المتحررة من تحلل الكلسيريدات الثلاثية مثل حامض البيوتريك والكابرويك والكابريليك والكابريك والليوريك مع تأثير قليل للأحماض الدهنية طويلة السلسلة، حيث يصبح الحليب ذو طعم زنخ Rancid وإنزيمات اللايبيز المسؤولة عن تحلل الدهن إما أن تكون طبيعية أو ميكروبيولوجية والذي يحدث التحلل في الحليب الخام فقط لأن الحليب المبستر يثبط الأنزيم ويحدث التحلل قبل عملية البسترة والسبب الرئيسي لتحلل الدهن مائيا هو التحريك للحليب خلال التداول والتجنيس والخلط للحليب المجنس مع الحليب الخام ويحدث تحلل الدهن تلقائيا spontaneous lipolysis في الحليب الذي تنتج بعض الأبقار تحت بعض الظروف ومصدر الإنزيمات الخارجية هي البكتريا المحبة للبرودة وخاصة Pseudomonas genus والذي تحدث بعد البسترة بسبب نموها بعد البسترة.

5. الطعوم المحفزة بالبكتريا **Bacteria induced flavours**: ومن هذه الطعوم هي الطعم المر والحامض وغير النظيف فالحليب وسط ممتاز لنمو مدى واسع من الأحياء المجهرية وللظروف البيئة تأثير على عدد ونوع الأحياء المجهرية وكذلك لصحة الحيوان، الأجهزة، الأشخاص العاملين والخزن والنقل وعمليات التصنيع من العوامل المؤثرة على طعم الحليب وتظهر هذه العيوب في الحليب الخام ومن العيوب الغريبة المرتبطة مع البكتريا هي المر، الحامض، الفاكهة والباهت، طعم الفاكهة بسبب وجود Pseudomonas fragi الذي تؤدي إلى تكوين استرات الاثيل للأحماض الدهنية بفعل إنزيم esterase البكتيري.

6. الطعوم المحفزة بالنقل **Transmitted induced flavours**: سبب الطعوم الغريبة في الحليب هو نقل بعض المواد من بيئة الحليب أو الحليب مما تنتقل إليه ومنها

الطعم العلفي والأدغال والبكري والمر والحقلي وهي طعوم تنتقل إلى الحليب في الضرع عن طريق الجهاز التنفسي والهضمي ومنه إلى الدم.

7. الطعوم المتفرقة: ومن هذه الطعوم هي المر، الطباشيري، الملاح، الكيمياوي، الباهت، الممتص، الغريب وفقد الطراوة، معظم الطعوم الكيمياوية سببها الهالوفينولات في المطهرات والمستحضرات البيطرية والطعم المر ناتج عن بعض اللبيدات.

### تقسيم الطعوم

الطعوم الفسيولوجية: مثل الطعم البكري والعلف والأدغال.

الطعوم الإنزيمية: مثل الطعم الزنخ بفعل إنزيم اللايباز.

الطعوم الكيمياوية: مثل الطعم المتأكسد بسبب النحاس والحديد أو الطعم التلقائي أو الطعم المحفز بالأشعاع والطعم المطبوخ بسبب المعاملات الحرارية.

الطعوم الميكروبية: مثل الطعم الحامضي وغير النظيف والمر بسبب بكتريا القولون والسبحية في الحليب.

الطعوم الميكانيكية: مثل الصابوني ومواد التحقيم مثل الكلورين.

العوامل المؤثرة على طعم الحليب: هناك العديد من العوامل الذي لها تأثير على طعم الحليب والذي بعضها يكون قبل أن يترك الحليب للضرع ومن الطعوم الشاذة الذي تدخل إلى الحليب من خلال تناول العلف والأدغال والتركيب الكيمياوي ونشاط الإنزيمات الطبيعية والبكتريا الملوثة والملوثات الكيمياوية والمعاملة الحرارية والتحفيز خلال الخزن ومن هذه العوامل هي:

1. العلف: من أكثر العوامل تأثيراً على طعم الحليب وهو ناتج عن تناول بعض البقوليات، Lucerne, crucifers، العلف المرتفع في محتوى الدهن ينتج دهن حليب فيه طعم الكاكاو وحليب بعض السلالات ذات طعم متأكسد والمركبات الفعالة في بعض الأدغال تسبب تغيرات فسيولوجية كما أن النتريلات والايثوثيروسيانات في بعض الأعلاف تكون سامة ذات تأثير مضاد للبكتريا والذي يحور بكتريا الكرش وتغير في طعم الحليب، الأعلاف الحبوبية تحفز تكوين الأحماض الدهنية المتفرعة الميثيلية مثل

- 4-methyl lactonic methyl malonyl CoA الذي تعزى إلى الطعم غير المرغوب، أن دمج methyl malonyl CoA يرفع من محتوى ابيض البروتينات بدلا من malonyl-CoA خلال استطالة السلسلة وتقاثر الأغنام والماعز بواسطة الأعلاف الحبوبية أكثر من الأبقار بسبب تكوين مركبات وسطية من الأحماض الدهنية المتفرعة المثلثية.
2. التركيب الكيميائي: يحدث تغير في الطعم بسبب التباين في محتوى الدهن في الحليب، فالحليب ذو 60% دهن يمكن تمييزه عن الحليب ذو 3,5% دهن.
3. الملوثات pollutants: السبب الرئيسي للطعم الغريبة هو الكلوروفينولات الذي تنتج عن الشوائب في قاتل الحشرات herbicides ومبيد الحشرات pesticides والمطهرات disinfectants ومن الهواء والماء الملوث وقاتل الطحالب algicides في ماء المرجل البخاري الذي تنتقل إلى الحليب ومشتقاته أما الفينول في ماء التجهيز يتفاعل مع الكلورين في معمل الألبان، الفينول نفسه نادرا ما يكون مشكلة، فأن 60 جزء بالمليون لازم لتعقيم الماء إلا أن الكلورو فينولات حوالي 10000 مرة كما أن mesity oxide مع كبريتيد الهيدروجين أو SH وسبب mesity oxide تفاعل عدم نقاوة مذيبيات الأصباغ، لذلك يجب الابتعاد عن الأصباغ الحاوية كيتون ومن المركبات الفعالة في الطعم غير المرغوب في جبن كودا هي pentan-2-mercapto- 2-methyl-4-one.
4. العوامل السامة toxic agents: أن حصول تغير الحالة الفسيولوجية للأبقار يؤدي إلى تغيرات في طعم الحليب والأدغال والأعلاف ليس فعاله صيدلانيا فحسب، بل يمكن أن تسبب مركبات مسؤولة عن الطعم الذي ينتقل إلى الحليب، فأن cruciferae تحتوي glucosinolat أو glucosides بينما mustard oil يحتوي isothiocyanate ونتريلات، النتريلات هي مركبات سامة للحيوانات بينما isothiocyanate الذي تتفاعل مع الثايولات والأمينات الذي تملك صفات مضادة للبكتريا وهناك نوعين من الأدغال cruciferous الذي تسبب سلسلة من الطعوم بينما peppergrass (Lepidium spp.) الذي تعمل بصورة غير مباشرة على هدم بعض مكونات الحليب skatole المسؤولة عن الطعم المرغوب في الزبد بينما scorched Landcress (Coronopas didymus) تسبب الطعم المحروق scorched عند التسخين. المركبات البنزيلية مثل isothiocyanate, nitrile, thiocyanate, methyl sulphide, disulphide, والثايوسيانات بنزيل الموجودة في النباتات crushed المسؤولة عن الطعم في القشطة غير المسخنة بينما benzyl- $\alpha$ -toluene thiol المسؤول عن الطعم المحروق الذي يتكون من

- disulphide عند اختزالها بواسطة السلفاهيدريل المتولدة خلال المعاملة الحرارية يتكون مثيل كيتون في الجبن الأزرق من فعل إنزيمات العفن على الأحماض الدهنية عن طريق أكسدة بيتا وإزالة مجموعة الكربوكسيل الذي لا تتكون في جبن الجدر.
5. 5- الإنزيمات: يمكن إنتاج مركبات تعطي طعم غير مقبول في الحليب ومن هذه الطعوم هو الطعم المتزنخ الذي يحدث في بداية مرحلة الحلب نتيجة فعل إنزيم اللايبيز ، كذلك إنزيم xanthine oxidase , oleinase المسؤولة عن الطعم المتأكسد التلقائي الذي تكون غير فعالة بالمعاملة الحرارية.
6. 6- التلوث الميكروبي: تعتبر الأحياء المجهرية من الأسباب الرئيسية للطعوم الغريبة في الحليب وسبب الطعم الحامضي نتيجة فعل بكتريا حامض اللاكتيك على سكر اللاكتوز أو الطعم الزنخ الناتج عن فعل إنزيم اللايبيز على الدهون المتعادلة.
7. عمليات التصنيع: درجة الحرارة العالية خلال عمليات التصنيع المختلفة تؤدي إلى تطور الطعم المتأكسد ، فالبسترة وسيلة فعالة لتقليل التأثيرات التأكسدية لإنزيم البيروكسيداز والزانثين أوكسيداز حيث أن تسخين الحليب يمنع الطعم المتأكسد بسبب إنتاج مركبات وسطية مرتبطة مع الطعم المتأكسد.
8. الضوء: تعرض الحليب للضوء ناتج عن ظهور طعم متأكسد أو نشط والطعم المتأكسد ناتج عن أكسدة الليبيدات بينما الطعم النشط ناتج عن هدم البروتينات.
9. تحليل الدهن مائيا: أن التفاعلات التحليلية الذي تحدث خلال الخزن للدهون بسبب زيادة محتوى الأحماض الدهنية الحرة والتفاعلات التحليلية تحدث بفعل إنزيم اللايبيز الذي تنتج اللايبيزات الخلوية للبكتريا Pseudomonas الذي تكون غير فعالة خلال التعقيم وبسترة الحليب بطريقة UHT بسبب تشقق الدهن مما يحصل تحرير الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة من C4:0-C12:0 الذي تعطي نكهة غير مرغوبة وطعم حتى عندما توجد بتركيز منخفضة.

مصادر الطعم في الحليب: مصادر الطعوم في الحليب هي المركبات الليفاتية الطيارة الناتجة عن الأكسدة الذاتية، التحلل المائي وعمليات التصنيع المختلفة مثل كيتونات المثل، اللاكتونات، مركبات الكربونيل، الألدهايدات، الأحماض الدهنية الحرة هذه المركبات مسؤولة عن الطعم والاستساغة للحليب ومشتقاته، فأن طعم الحليب هو طعوم معقدة لعدد من المركبات الذي عندما توجد بتركيز منخفض تعطي طعم مرغوب إلا أنه عندما توجد بتركيز مرتفع فهي تعطي طعم غير مرغوب ناتج عن الأكسدة الذاتية، التحلل المائي

لدهن الحليب خلال الخزن غير المناسب أو تسخين الحليب بدرجة حرارة عالية ومنها هي:

1. كيتونات المثل methyl ketones: مواد غير متصبنة من دهن الحليب مع عدد فردي من ذرات الكربون من 3 لغاية 15 ذرة كربون الذي يزداد تركيزها في الحليب مع زيادة درجة حرارة التسخين وعملية تكوين الكيتون المثلثي الناتجة عن تحلل رابطة الاستر الذي تربط الحامض الدهني الكيتوني في الكلسيريدات الثلاثية ثم إزالة ثاني أكسيد الكربون من الحامض الدهني وهي قتل 0,45% من دهن الحليب محتوى الكيتون المثلثي بين 0,4-1,7 ميكرومول/غم من الدهن وهي توجد في بعض منتجات الألبان وخاصة المطبوخة بالحرارة وهي مركبات مهمة في تطور الطعم المطبوخ في المنتجات الذي تستعمل فيها السمنة أو الدهن الحر وتركيز كيتونات المثلث في الحليب هي 6 جزء بالمليون واقصى تركيز لها في السمنة المسخنة هي 177 جزء بالمليون ويشكل alkan-2-ones حوالي 90% من الكربونيلات الأحادية وهي -2-alkan-2-ones, Alka-2,4-dienals, Alk-2-enals, ones, alkanals في السمنة وهناك تسعة من alka-3-ones من 3 إلى 12 ذرة كربون في السمنة، تحويل الزبد إلى سمنة يسبب زيادة حادة في مستويات alkan-2-ones من 56 - 87% ومستواها في السمنة 87% والذي يكون مرتفع في butter oil إلى 62% وهذه المركبات تلعب دوراً مهماً في طعم السمنة الطازجة، الصيغة التركيبية للكيتون مثيل هي  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CO-CH}_3$  حيث أن n من 5 لغاية 20 ذرة كربون (جدول-33).
2. اللاكتونات Lactones: تلعب اللاكتونات دوراً مهماً في الطعم وهي ألفا، كما لاکتونات من C6-C18 الموجودة في دهن الزبد وهذه المركبات مسؤولة عن طعم جوز الهند في دهن الزبد المخزون والحليب المبخر والقشطة المجففة والحليب الكامل المجفف وبتكريز منخفض من اللاكتونات الحرة هي أحد مكونات الطعم، فإن دلنا لاکتونات من C10 إلى C12 مسؤولة عن طعم المارجرين، فإن اللاكتونات مع الأحماض الدهنية والكيتون مثيل تحفز طعم السمنة ghee في الزبد ويحتوي الحليب الطازج على كميات كبيرة نسبياً من اللاكتونات الحرة إلا أن البسترة والمعاملات الحرارية تزيد من كمية وتحفيز طعم جوز الهند عند إطالة التسخين ومحتوى اللاكتونات الكلية في السمنة المسخنة هو 110 جزء بالمليون ويعد دلنا لاکتون من المكونات الأساسية وتحتوي السمنة على كميات مختلفة من delta keto acids, glycerides كمولدات للدلتا لاکتونات غير المشبعة الذي تكون enol lactones وخاصة غير المشبعة

وهناك حوالي 9 لاكتونات غير مشبعة ومتفرعة في دهن الحليب وهي مسؤولة عن طعم السمنه وهناك 44 لاكتون متجانس من دلتا وكاما لاكتونات المشبعة منها 24 لاكتون مثل من C6 إلى C16 أو C18 أو C20 لاكتون غير مشبعة ومستوى هذه اللاكتونات في السمنه المصنعة من القشطة هو 43 جزء بالمليون و 30 جزء بالمليون في السمنه و 14 جزء بالمليون في الزبد ومحتوى اللاكتونات في الحليب بين 70-120 ملغم/كغم من دهن الحليب وهي مسؤول عن طعم الحليب ويحتوي دهن الحليب كميات قليلة من كاما وسكما لاكتون بشكل حر وقد تكون مشبعة وغير مشبعة، مستقيمة أو متفرعة حيث أن الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية في الموقع 4، 5 تكون لاكتونات كما ان دهن الحليب يحتوي كميات قليلة من الأحماض الدهنية الكيتونية في الموقع بيتا الذي يرتبط إلى الكلسيريدات الثلاثية الذي عندما تتحلل ثم إزالة ثاني اوكسيد الكربون تعطي كيتون ميثيل ويحتوي دهن الحليب  $\delta$ -decalactone,  $\delta$ -dodecalactone إلا أن بعض اللاكتونات تكون مرتفعة وغير مشبعة مثل 5-hydroxy-9-dodecenoic acid lactone بتركيز 0,00005% و 2,3-dimethyl-4-hydroxy hexanoic acid lactone بتركيز 0,0000005%.

3. **الالديهايدات:** الالديهايدات  $alk-2,4-dienal$ ,  $Alk-2-enal$ ,  $alkanal$  المتكونة من الأحماض الدهنية غير المشبعة المتأكسدة مثل حامض الاوليك، حامض اللينوليك وحامض الاركيدونيك، الاختلافات في كمية ونوعية الكربونيلات المتكونة تقدر الطعوم الغريبة في منتجات الألبان فأن هناك الكانالات  $alkanals$  من ذرة الكربون C7 إلى C10 والذي تعطي طعم زيتي وشحمي والالكينات  $alk-2-enals$  الذي تعطي نكهة متأكسدة بالإضافة إلى الألكينات C5, C6, C8 و  $alk-2-enal$  الذي تعطي نكهة شمعية ونكهة الفاكهة ثم  $alk-2,4-dienals$  الذي تعطي نكهة الجوز والبهارات وتحدث الالديهايدات بشكل حر في الحليب وهي ناتجة عن الأكسدة الذاتية لدهن الحليب وهي تتضمن ما يلي:

- الديهايدات مشبعة مستقيمة السلسلة ذات صيغة تركيبية  $CH_3-(CH_2)_n-CHO$  حيث أن n من C6 - C20 أو أكثر من ذرات الكربون (جدول -39).
- الديهايدات غير مشبعة وتشمل الديهايدات طويلة السلسلة أحادية الاصرة المزدوجة ذات صيغة تركيبية  $CH_3-(CH_2)_x-CH=CH-(CH_2)_y-CHO$  (جدول-39).
- الديهايدات حلقية: وهي الديهايدات قائل الأحماض الدهنية الحلقية وهي:

9,10-methylene hexa decanal , 11,12-methylene octa decana

4. الكيتونات Ketones: المركب oct-1-en-3-one ناتج بفعل الأكسدة الذاتية لحامض اللينوليك المسؤول عن الطعم المعدني ومعظم منتجات الأكسدة الذاتية للبيدات المسؤولة عن الطعم غير المرغوب بسبب التأثير العكسي على الطعم (جدول 39-).

جدول (39) بعض الأديهايدات والكيتونات.

الصيغة الجزيئية	الأديهايدات	كيتونات المثل	كيتونات متماثلة
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	Octanal	2-octanone	-
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	Nonanal	2-nonanone	Dibutyl ketone
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	Decanal	2-decanone	-
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	Hendecanal	2-hendecanone	Dipentyl ketone
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	Dodecanal	2-dodecanone	-
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	Tridecanal	2-tridecanone	Diethyl ketone
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	Tetra decanal	2-tetra decanone	-
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	Penta decanal	decanone 2-penta	Diheptyl ketone
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	Hexa decanal	2-hexa decanone	-
C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O	Hepta decanal	2-heptadecanone	Dioctyl ketone
C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	Octa decanal	2-octa decanone	-
C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O	Nona decanal	2-nona decanone	Dinonyl ketone
C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	Eicosanal	2-eicosanone	-
C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O	Heneicosanal	2-heneicosanone	Didecyl ketone
C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O	Docosanal	2-docosanone	-
C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O	Tricosanal	2-tricosanone	Diundecyl ketone
C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O	Tetracosanal	2-tetracosanal	-
C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O			Didodecyl ketone
C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> O			Ditridecyl ketone
C <sub>29</sub> H <sub>58</sub> O			Ditetradecyl ketone
C <sub>31</sub> H <sub>62</sub> O			Dipenta decyl ketone
C <sub>33</sub> H <sub>66</sub> O			Dihexa decyl ketone
C <sub>35</sub> H <sub>70</sub> O			Dihepta decyl ketone



جدول (40) الالديهايدات غير المشبعة احادية الاصرة المزدوجة.

الالديهايد	ذرات الكربون	الالديهايد	ذرات الكربون
Cis-11-octa decanal	18	10-undecanal	11
Cis-9-eicosanal	20	Cis-9-tetradecanal	14
Cis-11-docosanal	22	Cis-9-hexadecanal	16
Cis-15-tetracosanal	24	Cis-6-octadecanal	18
		Cis-9-octadecanal	18

التغيرات التي تحدث لدهن الحليب

الدهن مصدر مهم في الطعم والنكهة في الحليب ومشتقاته بسبب التحلل المائي والأكسدة لدهن الحليب ومشتقاته الذي تنتج عدد كبير من مركبات الطعم والنكهة وبعض هذه التغيرات قد تكون مرغوبة أو غير مرغوبة.

أ. التغيرات الناتجة عن الأكسدة: معاملة الحليب بدرجة حرارة التعقيم بطريقة UHT والخزن يسبب تغيرات في التركيب الكيميائي للدهن من الأحماض الدهنية في الكلسيريدات الثلاثية وبعد الخزن لمدة 9 اشهر بدرجة 2م و38م حيث يحصل انخفاض في محتوى حامض الاوليك، حامض اللينوليك وحامض اللينولينيك وهذه التغيرات تسبب أكسدة الليبيدات، فالأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية غير المشبعة تنتج عدد كبير من الالديهايدات المشبعة وغير المشبعة وكميات قليلة من الكيتونات ولا يحتوي حليب UHT أي الديهايدات اليفاتية مثل الهكسانال وبعد الخزن لمدة 5 اشهر بدرجة 22 و35م تزيد من تركيز البنتنال الاعتيادي والهبتانال الاعتيادي والاوكتانال الاعتيادي ومدى هذه التغيرات تعتمد على درجة الحرارة للخزن ومستوى الأوكسجين ويرتفع محتوى النونانال الاعتيادي خلال الخزن بينما تركيز الديكانال الاعتيادي لا يحدث أي تغير واقصى تغير للهكسانال الاعتيادي يصل إلى أقصى قيمة بعد 90 يوما من الخزن بدرجة حرارة 35م بينما في درجة حرارة الغرفة يزداد التركيز عند إطالة فترة الخزن لأن محتوى الأوكسجين في الحليب يحصل بعد 90 يوما بدرجة 35م حيث يصبح الأوكسجين غير متوفر للأكسدة.

ب. التغيرات غير التاكسدية: يتكون كيتون مثيل من الكلسيريدات الثلاثية الذي تحدث في دهن الحليب بتركيز 0,20-0,45% من خلال تحلل مائي للدهن وتحرير ثاني اوكسيد

الكربون بوجود كميات قليلة من الماء وفي حليب UHT فإن تركيز كيتون المثلث الذي يزداد خلال التخزين والزيادة تعتمد على درجة حرارة التخزين ولا تعتمد على محتوى الأوكسجين وتركيز فيتامين C كما تنتج أحماض دهنية حرة في الحليب UHT خلال التخزين من خلال تفاعلات تحليلية تحدث خلال التخزين، فالأحماض الدهنية الحرة قصيرة ومتوسطة السلسلة من C4-C12 تنتج طعم ورائحة غير مرغوبة حتى عندما توجد بتركيز منخفضة جدا وهذه التفاعلات سببها إنزيمات اللايبيزات المقاومة للحرارة والذي مصدرها الأحياء المجهرية المحبة للبرودة.

### تقليل الطعوم الغريبة في الحليب

1. ميكروفلورا الكرش: هناك طريقتين لزيادة مركبات الطعم المرغوب في الحليب باستعمال بكتريا الكرش أحدهما استعمال علف أو مضافات علفية لزيادة نشاط بكتريا الكرش وزيادة مباشرة في عدد البكتريا المسببة للطعم في الكرش بالإضافة إلى البكتريا اللازمة للكرش في فترات منتظمة خلال الحلب.
2. التغذية الخاصة: الأعلاف الخضراء في الربيع والصيف لها تأثير مقيد على طعم الحليب بعض الأعلاف تعطي طعوم طبيعية ومرغوبة للحليب مقارنة مع العلف الجاف.
3. الوسائل الإنزيمية: الفعل الإنزيمي في الحليب له علاقة مع الطعم غير المرغوب حيث تستعمل الإنزيمات بطريقة فعالة لإدانة طعم الحليب، فإن إنزيم SH-oxidase فعال في تثبيط الطعم المطبوخ.
4. الوسائل التكنولوجية: البسترة تقلل من طعم العلف وتطوير الطعم المطبوخ، فالبسترة بدرجة 80م من الوسائل الفعالة في تقليل التأثيرات التأكسدية لإنزيمات xanthine oxidase lactoperoxidase بسبب إنتاج مركبات لها علاقة بالطعم المطبوخ. الفعل المثبط لبعض مركبات thiosulphate, thiosulphonate تجاه الطعم المطبوخ في الحليب المسخن وتسخين الحليب يمنع الطعم المتأكسد، إضافة كميات قليلة من السستين قبل التسخين يقلل من الطعم المطبوخ في الحليب المسخن.
5. ظروف الحلب: يمكن منع الطعوم الغريبة في الحليب خلال الحلب والإنتاج من خلال الحلب تحت ظروف صحية عالية وضرورة الاهتمام بنظافة وتعقيم الضرع وعدم استخدام الأجهزة والمعدات الحاوية نحاس أو حديد سواء في المعمل أو الحقل، وحماية

الحليب من التعرض لأشعة وضوء الشمس وعدم الحلب في الأجواء المغيرة وغير الاعتيادية.

6. العلف: يجب تجنب إعطاء الأعلاف الحاوية مواد لها القدرة أن تؤثر على طعم الحليب بعد عملية الحلب وعدم إعطاء الحيوان أعلاف حاوية على الأتربة أو مجمدة أو حاوية فطريات وتجنب إعطاء الحيوان أعلاف ذات طعم غير مرغوب قبل 3-4 ساعات من الحلب.

7. ظروف التصنيع: يجب حفظ الحليب بدرجة حرارة منخفضة وعدم حفظ الحليب بدرجة الانجماد ويجب خزن الحليب لفترة قصيرة من الزمن وعدم خلط الحليب المسخن مع الحليب الخام.

### الطعم في منتجات الألبان

1. طعم الجبن: هناك أكثر من 200 مركب طيار ثم التعرف عليها في الجبن والمسؤولة عن الطعم وهي توجد بتركيز منخفضة ومن المركبات المسؤولة عن الطعم والنكهة في الجبن هي الليبيدات والأحماض الدهنية والعديد من الاجبان تحتوي نفس مركبات الطعم إلا إنها تختلف من حيث تراكيزها ونسبتها ومن المركبات الأساسية للطعم في الاجبان هب الالديهايدات، الكيتونات، الأحماض الدهنية الحرة، اللاكتونات، الايثرات والهيدروكربونات.

2. طعم الحليب المعقم: لوحظ وجود مركبات 2-heptanone , 2-nonanone , 2-tridecanone, benzaldehyde, 5-decalactone, benzothiazole , amino acetophenone في الحليب المعقم ولوقت عملية التعقيم ودرجة الحرارة لها تأثير على تركيز المركبات الطيارة في حليب UHT وتحدث تغيرات في الطعم خلال الخزن لها علاقة مع درجة حرارة التصنيع ودرجة حرارة الخزن الذي تحتوي propanal, pentanal , sulphide hexanal كما توجد هناك وجود  $\delta$ -decalactone,  $\delta$ -dodecalactone الذي لها علاقة مع طعم جوز الهند في حليب UHT المخزون.

3. منتجات الألبان المتخمرة: المنتجات المتخمرة بواسطة المزارع البكتيرية الذي تعود إلى جنس leuconostoc تنتج مركبات مهمة نتيجة التحلل المائي للدهن lipolysis الذي تعطي الديهايدات وكحولات أولية ومركبات كبريتية الذي تساعد في تطور الطعم المميز في منتجات الألبان المتخمرة.

4. طعم الحليب الخام: يحمل الحليب الخام بعض الطعوم بسبب استحلاب الدهن في الحالة الغروية السائلة فهو ذات طعم باهت بسبب وجود مركبات الطعم الطبيعي.
5. الحليب المجفف: تركيز وتجفيف الحليب يعطي طعم يختلف عن الطعم الطبيعي الموجود في الحليب بسبب وجود هيدروكربونات والكحولات والالديهايدات والكيثونات والأحماض الدهنية والاسترات واللاكتونات الذي تكون مسؤولة عن الطعم المثلالي للحليب المجفف.
6. القشطة والزبد: طعوم القشطة الحلوة والزبد المصنع منها سببه الحليب والمعاملات الحرارية بينما في القشطة المنضجة سببها الإنزيمات الميكروبية الذي تلعب دوراً مهماً في تطور الطعم، فالزبد الذي يحتوي هيدروكربونات، كحولات، الديهايدات، كيثونات، أحماض دهنية، ثنائي الخلات الأسيتون والاسيتوين.
7. السمعة: تتميز السمعة بطعمها الخاص ومصدر مركبات الطعم هي الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة من  $C4:0 - C12:0$  والكيثون مثيل  $alkan-2-one$  من 3 إلى 15 ذرة كربون واللاكتونات، الالديهايدات، الكيثونات والكحولات الذي مصدرها دهن الحليب بسبب الأكسدة الذاتية والحرارة.

### الصفات الفيزيائية والخواص الكيميائية للدهن والأحماض الدهنية في الحليب

يتميز دهن الحليب ببعض الصفات الفيزيائية والخواص الكيميائية الذي تميزه عن الدهون الأخرى سواء كانت حيوانية أو نباتية وتشمل الخواص والصفات لدهن الحليب بما يحتويه من أحماض دهنية ودرجة عدم تشبع للأحماض الدهنية وقابلية تطايرها مع البخار ومدى ذوبانها باماء أو الكحول حيث أن تلك الصفات تعتمد على حجم الجزيئات، الطبقة السطحية، وجود بلورات الدهن بالإضافة إلى تأثير العوامل الخارجية قبل التحريك، دمج الهواء، قابلية ثبات الجزيئات لتكوين طبقة قشطه وتجمع الجزيئات وماسكها والتلاصق والتفكك وعلاقتها مع طاقة التداخل بين الجزيئات ثم صفات الغلاف تعتمد على التصنيف الكيميائي للدهون لأن كل صنف من الدهون يتألف مع عدد مختلف من الجزيئات وتختلف مكونات الأحماض الدهنية من صنف لآخر لانه عامل مهم في تقدير صفات الدهن ومن الصفات الفيزيائية هي الوزن النوعي، معامل الانكسار، نقطة الانجماد، نقطة الانصهار، درجة الغليان، قابلية الذوبان، قابلية التطاير، التوصيل الحراري، الصفات الضوئية، الشد السطحي، تعدد الأشكال، امتشابهات أو التناظر، امتصاص الطيف، امتصاص الروائح، اللزوجة، عدم ثبات الدهن، تبلور الدهن والتحلل المائي بينما الخواص

الكيميائية هي رقم التصبن، رقم الاستله، رقم الحامض الرقم اليودي، رقم بولنسكي، رقم ريجارت - ميسيل، رقم كرشنر، رقم البيروكسيد، الأملاح، العوامل المطربة والمنظفة، تكوين الاستر، الأكسدة، التزنخ، الهدرجة، إضافة الهالوجينات والاستله.

1. الوزن النوعي أو الكثافة: تختلف كثافة دهن الحليب مع تركيب الأحماض الدهنية للكلسيريدات الثلاثية ومع طبيعة وكمية المواد غير الكلسيريديية الموجودة في دهن الحليب وكذلك مع درجة الحرارة ثم الحالة الفيزيائية للدهن حيث أن هناك علاقة بين حجم حبيبة الدهن والكثافة فالحبيبات الدهنية الصغيرة تملك نسبة عالية من المواد الممدصة سطحيا مثل الفوسفوليبيدات من الكبيرة أي أن الكثافة تختلف مع التركيب الكيميائي للدهن ويقدر الوزن النوعي لدهن الحليب بواسطة قنينة الكثافة أو زجاجة اسبرنجل وعند استعمال قنينة الكثافة تجفف تماما ثم توزن فارغة وليكن وزنها (أ) ثم تملأ القنينة بالماء المطهر المغلي والمبرد إلى درجة 20م مع ملاحظة ملئ القنينة ومنع وجود فقاعات هوائية بداخلها ثم تغلق ثم تجفف ويمكن ثم توزن وليكن الوزن (ب) حيث أن عينة الدهن يجب أن تصهر بدرجة 40م وليكن الوزن (ج) ثم يحسب الوزن النوعي للدهن كالاتي:

الوزن النوعي للدهن =  $\frac{ج - أ}{(ب - أ) + (20 \times 0.000025)}$  حيث أن 0,00005 هو معامل تعدد الزجاج وعند استعمال أنبوبة اسبرنجل يوضع فيها الدهن بدرجة 50م ويحسب الوزن النوعي على درجة 15,5م بالمعادلة التالية:

الوزن النوعي بدرجة 15,5م = الوزن النوعي بدرجة الاختبار + مقدار التغير في الوزن، لكل اختلاف في درجة الحرارة مقداره درجة مئوية واحدة  $\times$  (درجة حرارة الاختبار 15,5م) يكون معامل دهن حليب الأبقار هو 0,000617 باستعمال قنينة الكثافة ويحسب الوزن النوعي بقسمة وزن حجم من الدهن عند درجة 40م على وزن حجم مساوي له من الماء المطهر عند درجة 20م ويكون الوزن النوعي لدهن الحليب بدرجة 70م هو 0,93 بينما في درجة من 135 ف إلى 140 ف هو 0,892.

2. درجة الغليان: تزداد درجة غليان الأحماض الدهنية لدهن الحليب مع زيادة طول السلسلة لأن درجة الغليان تثل انصهار الاستر وتكون 30م أو أقل حيث يكون الاستر أكثر ثبات من الحامض نفسه وغالبا ما يستعمل الاستر في التقطير الجزئي (جدول-41).

جدول (41) درجة غليان الأحماض الدهنية لدهن الحليب.

الحمض الدهني	درجة الغليان فهرنهايت ملوية	الحمض الدهني	درجة الغليان (م)
حامض بيوتريك	326.3	حامض فاليريك	186.0
حامض الكابرويك	395.6	حامض انانتيك	223.0
حامض كابريك	459.5	حامض بيلاركونيك	256.0
حامض كابرليك	515.1	Hendecanoic acid	284.0
حامض ليوريك	437.0	Tridecanoic acid	140.0
حامض ميرستيك	482.0	Dentadecanoic acid	158.0
حامض بالميتيك	419.0	ماركاريك	175.0
حامض ستياريك	721.4		
حامض الاوليك	546.8		

3. درجة الانجماد: لدهن الحليب أكثر من درجة انجماد واحدة لأنه يتركب من كلسيريدات مركبة وتتوقف درجة الانجماد على الكلسيريدات الداخلة في تركيب الدهن وتقاس درجة الانجماد باستعمال جهاز Jakova .

4. درجة الانصهار: دهن الحليب لا يملك درجة انصهار حقيقية لأنه خليط من مركبات مختلفة حيث أن درجة انصهار الدهن تعتمد على تركيب الدهن من حيث الأحماض الدهنية مثل الوزن الجزيئي، عدد ونوع امتشابهات أو امتناظرات، درجة عدم التشبع، طول السلسلة والتفرع (جدول -42).

جدول (42) درجة الانصهار للأحماض الدهنية المختلفة في دهن الحليب.

ذرات كربون	ف	ذرات كربون	ف	ذرات كربون	ف	ذرات كربون	ف
3	-2.8	10	31.3	17	61.3	24	84.2
4	-6.6	11	29.3	18	69.7	25	83.5
5	34.5	12	46.4	19	69.4	26	87.5
6	-2.4	13	41.8	20	76.1	27	87.6
7	-7.5	14	56.2	21	75.0	28	90.6
8	16.3	15	52.5	22	80.0	29	90.9
9	12.5	16	63.5	23	79.6	30	93.6

الأحماض الدهنية مع عدد زوجي من ذرات الكربون والعدد الفردي تبين زيادة خطية مستقيمة لدرجة الانصهار مع الوزن الجزيئي حيث أن درجة الانصهار تتراوح من -7,9 م لحامض البيوتريك إلى 90 م لحامض مونتانيك ذو 28 ذرة كربون، وجود التفرع أو الأواصر المزدوجة يقلل من أو يسبب انخفاض درجة الانصهار حيث يكون الشكل المتناظر ذو درجة انصهار أقل من الشكل غير المتناظر، دهن حليب الأبقار ينصهر بدرجة حرارة 33 م وهناك تباين بين 29 لغاية 36 م اعتماداً على نسبة الدهن ومحتوى الأحماض الدهنية فيه لأن كل حامض دهني يملك درجة انصهار معينة، ومن العوامل الذي لها تأثير على درجة الانصهار تتضمن الوزن النوعي، عدد مواضع الألكيل، عدد ومواقع الأواصر المزدوجة، الشكل الهندسي للأحماض الدهنية غير المشبعة، عدد ونوع المتناظرات، درجة عدم التشبع، طول السلسلة، نسبة الأحماض الدهنية، نسبة الدهن في الحليب، حامض الأوليك والبيوتريك مسؤولة عن صلابة الدهون لأنها تملك درجة انصهار 5 م - 7 م على التوالي بينما حامض البامتيك والستياريك مسؤولة عن صلابة الدهن لأنها تملك درجة انصهار 61 م و 65 م على التوالي حيث تتأثر درجة الانصهار لدهن الحليب بتركيب دهن الحليب وزيادة محتوى حامض الأوليك والبيوتريك الذي تخض درجة الانصهار للدهن بينما زيادة البامتيك، الستياريك ترفع من درجة انصهار دهن الحليب، ونعومة الزبد لها علاقة بطراوة وصلابة دهن الحليب حيث ترتبط درجة انصهار الدهن مع درجة تصلب الدهن وهي درجة الحرارة الذي يظهر فيها الدهن صلب واغلب كلسيريدات الدهن في الحليب تتصلب بدرجة 50-53,6 ف أي 10-12 م كما أن درجة الانصهار تقل مع زيادة التفرع، التناظر وكذلك مع عدد الأواصر المزدوجة وتكوين جزيئات ثنائية dimer.

5. تعدد الأشكال Polymorphism: بعض الليبيدات تتبلور بأشكال مختلفة حيث أن هناك وجود شكلين أو ثلاثة أشكال بلورية مختلفة للأحماض الدهنية في دهن الحليب الذي تعتمد على درجة وتبلور المذيب إلا أن هناك شكل واحد يكون ثابت كلياً في ظروف معينة حيث أن الليبيدات تتحول من شكل لآخر لأن تلك البلورات تملك درجات انصهار مختلفة الذي تزداد مع زيادة قابلية الثبات حيث أن أحد هذه الأشكال يكون أكثر ثبات من الأخرى لان عندما درجة الحرارة قريبة من درجة الانصهار ويعبر عن تلك الأشكال  $\alpha$ ,  $\beta^-$ ,  $\beta$  حيث تزداد درجة الانصهار من  $\alpha \leftarrow \beta^- \leftarrow \beta$  حيث أن الشكل ألفا أقل ثبات من الأشكال الأخرى بينما الشكل  $\beta$  أكثر ثبات من الأشكال الأخرى إلا أنه في بعض الكلسيريدات الثلاثية، فإن الشكل  $\beta^-$  يملك درجة انصهار عالية عند التبريد السريع للدهن لأنه عند التبريد السريع، فإن الشكل ألفا يكون

غير ثابت حيث ينتج عكسيا من السوائل الذي لاتزال غير مرئية ولها القدرة على الدوران وتكوين سلاسل سداسية أما في الشكل  $\beta$  أما ترسيب السلاسل بشكل ثنائي وتزداد قابلية سرعة الثبات عندما مستوى كل سلسلة يصبح متوازي الذي يحدث عند إعادة ترتيب لأشكال من  $\beta^-$  إلى أن سرعة نقل تعدد الأشكال تعتمد على طول السلسلة الذي تكون أكثر للسلاسل القصيرة (جدول-42).

جدول(42) درجات انصهار بعض الكلسيريدات النقية.

الكلسيريدات	المثل الفا	المثل B <sup>-</sup>	المثل بيتا
كابرين ثلاثي	51.0	-18.0	10.0
كابرين ثلاثي	-10.5	17.0	32.0
لورين ثلاثي	15.0	34.5	46.5
ميرسيتين ثلاثي	33.0	46.0	58.0
بالميتين ثلاثي	45.0	56.5	66.0
ستيرين ثلاثي	54.7	64.0	73.3

وجود الأحماض الدهنية طويلة السلسلة في الدهن يمكن أن تسلك ظاهرة تعدد الأشكال أي أن وجود أكثر من شكل بلوري بسبب الفروقات في الترتيب الجزيئي، فالأشكال المختلفة تلك بلورات مختلفة مع درجات انصهار مختلفة إلا انه هناك شكل واحد فقط يكون ثابت بينما الأشكال الأخرى تكون متغيرة الذي تتحول الى شكل ثابت.

6. قابلية الذوبان: يكون دهن الحليب غير ذائب في الماء، بل يمتص حوالي 0,2% من الماء ويكون ذائب في مذيبيات الدهون مثل الايثر، البنزين، الأسيتون، كحول أميلي ساخن، كلسيرول كلوروفورم، حيث تكون قابلية الذوبان في الهواء 8,7 مل/100 غرام دهن وفي الأوكسجين 2,8 مل لكل 100 غرام دهن وفي النتروجين 5,9 مل/غرام دهن بدرجة حرارة الغرفة إلا أن الدهون تكون قليلة الذوبان في الكحول الايثيلي والمثيلي، قابلية الذوبان في الماء تعتمد على طول السلسلة للأحماض الدهنية، درجة الحرارة، الوزن الجزيئي، عدم التشبع، وجود المجاميع الثانوية مثل الكيتونية الهيدروكسيلية، درجة الانصهار، درجة الغليان أي ان حامض البيوتريك والكابروييك أكثر قابلية ذوبانا في الماء من الأحماض الدهنية مع زيادة عدد ذرات الكربون حيث تقل قابلية



الذوبان مع انخفاض درجة الحرارة، الارتفاع في الوزن الجزيئي، زيادة طول السلسلة وتزداد قابلية ذوبان الدهن مع ارتفاع درجة الحرارة (جدول 44).

جدول (44) العلاقة بين درجة الحرارة، الدهن وقابلية الذوبان في الماء.

درجة الحرارة	قابلية الذوبان	درجة الحرارة	قابلية الذوبان	درجة الحرارة	قابلية الذوبان
10	0.11	50	0.24	90	0.41
20	0.14	60	0.27	100	0.46
30	0.17	70	0.32		
40	0.20	80	0.36		

7. اللزوجة: هناك تباين في لزوجة دهن الحليب بسبب الفروقات في محتوى الدهن من الأحماض الدهنية المختلفة الوزن الجزيئي الذي يكون جزء منها صلب والآخر سائل بدرجة حرارة 20م أي أن هناك فرق في اللزوجة بمقدار 7%.

8. التوصيل الحراري: يكون التوصيل الحراري لدهن الحليب حوالي  $4 \times 10^{-4}$  سعرة/سم. ثا بدرجة حرارة الغرفة والتوصيل الحراري يعتمد على درجة حرارة الدهن.

9. التوصيل الكهربائي: التوصيل الكهربائي لدهن الحليب اقل من 10-12 اوم/سم.

10 معامل الانكسار: يقدر معامل انكسار دهن الحليب بواسطة جهاز معامل الانكسار يتراوح بين 1,4538- 1,4578 الذي يعتمد على نوع وكمية الدهن في الحليب، الوزن الجزيئي، درجة عدم التشبع، مكونات الأحماض الدهنية وهو يعطي فكرة حول التركيب الجزيئي، طبيعة السلسلة الكربونية، عدد الأواصر المزدوجة في جزيئة الدهن والمتناظرات الهندسية في الأحماض الدهنية وتقديره دليل للكشف عن غش الدهن، أساس تقدير معامل الانكسار هو أن درجة انكسار الشعاع المار خلال سائل أو جسم صلب شفاف تكون صفة مميزة لجزيئات السائل أو الجسم الصلب ففي حالة دهن الحليب يمكن تقدير معامل الانكسار بدرجة حرارة 40م حيث يكون معامل انكسار دهن الحليب منخفض مقارنة مع معامل انكسار الزيوت والدهون الأخرى بسبب زيادة الكلسيريدات المشبعة للأحماض الدهنية ذات سلاسل الكربون قصيرة السلسلة في دهن الحليب عند استعمال جهاز معامل الانكسار من نوع Abbe فإنه يضاف أو يخصم 0,000365\ درجة حرارة أعلى أو أقل من 40م ويمكن حساب معامل الانكسار (مع) لدهن الحليب من المعادلة التالية:

مع = مع عند القراءة + ثابت × (درجة الحرارة عند القراءة - 40).

يقل معامل الانكسار للدهن مع ارتفاع درجة الحرارة (جدول-45) الذي يبين العلاقة بين درجة الحرارة ومعامل الانكسار لدهن الحليب.

جدول(45) العلاقة بين درجة الحرارة ومعامل الانكسار.

الحرارة (م)	معامل الانكسار	الحرارة (م)	معامل الانكسار	الحرارة (م)	معامل الانكسار
10	1.465	40	1.454	70	1.444
20	1.462	50	1.451	80	1.440
30	1.458	60	1.447	90	1.436

11. امتصاص الطيف: مجموعة الكربوكسيل في الأحماض الدهنية الحرة تقتص الضوء للأشعة فوق البنفسجية القصيرة فالأحماض الدهنية مع أواصر مزدوجة تبين أقصى امتصاص في طول موجي 200 ملي ميكرون ووجود اصرتين مزدوجة من نوع مرتبط تزيد من الطول الموجي إلى 234 ملي ميكرون أما الثلاثية الأواصر المزدوجة المرتبطة إلى 268 ملي ميكرون أما رباعية الأواصر المزدوجة إلى 315 ملي ميكرون والخماسية إلى 346 ملي ميكرون والسداسية في طول موجي 374 ملي ميكرون وعلى هذا الأساس يمكن أن يستعمل للكشف عن وجود الأحماض الدهنية المرتبطة وتقدير تركيزها.

الطول الموجي بالميكرون =  $10^4$  طول الموجة (سم) حيث ان  $1 \text{ م} = 10^6 \text{ سم}$   $10^9$  ميكرون =  $10^6$  ميكرون =  $10^9$  ميكرون =  $10^6$  ميكرون.

12. امتصاص الروائح: دهن الحليب يقتص الروائح الطيارة لذلك يجب عدم خزن الحليب، القشطة، الزبد قرب مصدر الروائح الطيارة الذي تساعد في ظهور طعم غير مرغوب فيها.

13. قابلية التطاير في البخار: الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة من كربون 4 لغاية 8 الذي يمكن تبخيرها بواسطة مرور البخار خلال محاليلها إلا أن الزيادة في طول السلسلة أو عدم التشبع تقلل من قابلية التبخر لذلك فإن الأحماض الدهنية طويلة السلسلة أو غير المشبعة لا تكون طيارة بالبخار.

14. التناظر: الأحماض الدهنية غير المشبعة تكون متشابهات موقعية وهندسية، المتشابهات الهندسية ناتجة عن دوران الجذور حول محور الاصرة المزدوجة إذا كان كلا الجذور المتشابهة تقع على جانب واحد من محور الاصرة المزدوجة، فأن المتركب يكون متناظر cis أما إذ أكانت الجذور المتشابهة في الجانب المعاكس من محور الاصرة المزدوجة فأن محور سلسلة الحامض الدهني لا تنحني ويكون غير متناظر trans أما المتشابهات الموقعية تحدث بسبب تباين في مواقع الاصرة المزدوجة في الجزيئات، المتشابهات الموقعية المختلفة تملك نفس العدد من الأواصر المزدوجة إلا إنها تختلف فقط في موقع الاصرة المزدوجة في سلسلة الكربون (جدول-46)، يحتوي دهن الحليب C18:1 بينما المتناظر له بيلاركونيك يكون اقل من 1%، تركيز الأحماض الدهنية من الشكل غير المتناظر ترتفع في الصيف أكثر من الشتاء حيث أن التغذية على فول الصويا تنتج نسبة عالية من الأشكال غير المتناظرة من الكربون C18:2 الذي تنتج أشكال غير متناظرة وبكميات قليلة جدا في دهن الحليب.

جدول(46) موقع الاصرة المزدوجة في الأحماض الدهنية غير المشبعة.

ذرات الكربون	موقع الاصرة المزدوجة
C10:1	9
C12:1	Cis-9,11 , trans-9,11
C14:1	Cis-5,cis-6,cis-7,cis-8,cis-9 , trans-9 ,trans- 13
C15:1	
C16:1	Cis-5,cis-6,cis-7,cis-8,cis-9,cis-10,cis-11,cis-12,cis-13 , trans-5,trans-6,trans-7,trans-8,trans-9,trans-10,trans-11,trans-12,trans-13,trans-14
C17:1	Cis-6,cis-7,cis-8,cis-9,cis-10,cis-11,cis-12
C18:1	Cis-7,cis-8,cis-9,cis-10,cis-11,trans-6,trans-7,trans-8,trans-9,trans-10,trans-11,trans-12,trans-13,trans-14,trans-15,trans-16
C18:2	Cis-9,12 ; cis-15,19; cis-10,15 ;cis-11,15 ; cis-8,15; cis-8,12 ; cis-7,12 ; trans-7,12 ; cis-6,15 ; cis-6,12 ; cis-11,trans-16 or cis-16,trans-11 , trans-11; cis-10,trans-16 or trans-10 ,cis-16 ; cis-9,trans-15 or trans-9,cis15: cis-9,trans-16 or trans-9 ,cis-16 ; trans-12,trans-16 or trans-11,trans-15 or trans-10,trans-16 or trans-10 ,trans-15or trans-9,trans-16 or trans-9 ,trans-15 or trans-9 ,trans-13
C18:3	Cis-9,12,15
C20:4	All cis
C20:5	All cis
C22:4	All cis
C22:5	All cis

15. تبلور دهن الحليب: تبلور الدهن من الظواهر الطبيعية المعقدة لدهن الحليب لأن تبلور الدهن يقدر قابلية الثبات الفيزيائي لحبيبات الدهن، تبلور الدهن له تأثير على صفات دهن الحليب وخاصة الصفات الفيزيائية للدهن لن التبلور له تأثير على حساسية الحبيبات الدهنية للخض والتكتل ثم سرعة تكوين طبقة القشطة، تبلور دهن الحليب يتضمن تكوين نويات ثم نمو تلك النويات الذي تعجل من تبلور الدهن ومن العوامل الذي لها تأثير على التبلور هي التبريد، التركيب الكيميائي للدهن وكمية الدهن ومن أكثر العوامل تأثيراً هو التبريد حيث أنه يؤثر على مدى تكوين البلورات لان سرعة تكوين النويات والتبلور تزداد مع انخفاض درجة الحرارة.

16. عدم ثبات الدهن: هناك أنواع مختلفة من التغيرات الفيزيائية في دهن الحليب الذي تحدث تلقائياً في الحليب بسبب تجمع وماسك وتلاصق حبيبات الدهن مما تجعل مستحلب الدهن في الحليب غير ثابت بسبب عدم الحركة البراونية للحبيبات الدهنية مع بعضها البعض الآخر كما يسبب عدم تكوين طبقة القشطة كلما زاد محتوى الدهن في الحليب يزيد من تماسك الحبيبات خلال التحريك، تماسك الحبيبات الدهنية يؤدي إلى تكوين طبقة القشطة بسرعة عالية ثم تكوين حبيبات زبد في منتجات الألبان خلال عملية الخض كما يكون مهم خلال خفق القشطة وتجميد الأيس كريم ومن العوامل المؤثرة على ثبات الدهن في الحليب هي:

- أ. التحريك: له تأثير على سرعة الجريان، صلابة الدهن خلال التحريك بسبب زيادة التماسك.
- ب. درجة الحرارة: لها تأثير على نسبة الدهن الصلب، فالتبريد الأولي يزيد من صلابة حبيبات الدهن ثم تبريد وتدفئة ثم تبريد الذي تزيد من اللزوجة لان سرعة تماسك الدهن أسرع بدرجة الحرارة المرتفعة.
- ج. محتوى الدهن: ارتفاع محتوى الدهن تزيد من سرعة تماسك الحبيبات الدهنية خلال التحريك بسبب اقتراب الحبيبات الدهنية إلى بعضها البعض الآخر خلال التحريك عند ارتفاع محتوى الدهن.
- د. تكوين طبقة القشطة: تسبب تماسك قليل لحبيبات الدهن بسبب تماسك الحبيبات السائلة لأن الحبيبات الدهنية تتجمع في الطبقة السطحية.
- هـ. الانجماد: يسبب تماسك جزئي للدهن بسبب تلف الحبيبات الدهنية بفعل البلورات الثلجية المتكونة.

و. غلاف حبيبة الدهن: لها تأثير على قابلية الثبات والتماسك لأن ذلك له تأثير على الشد السطحي بين الدهن والبلازما.

17. التزنخ: هو تطور الطعم والرائحة غير المرغوبة في دهن الحليب عندما يتعرض إلى الضوء، الرطوبة، الجو، درجة الحرارة الذي تسبب تغيرات تأكسدية أو تحليلية للدهن يطلق عليها بالتزنخ التأكسدي أو التحليلي ومن العوامل المساعدة للتأكسد هي الحديد، النيكل والنحاس بينما التزنخ التحليلي ناتج عن تحلل مائي للدهن لتكوين أحماض دهنية حرة، كلسيرول كلسيريدات أحادية وثنائية وغالبا ما يحدث التزنخ بوجود إنزيمات محله للدهون مثل اللايبيزات.

18. الأكسدة: تحدث الأكسدة في الأحماض الدهنية غير المشبعة للدهن بواسطة الهواء لتنتج أحماض دهنية قصيرة السلسلة، الديهايدات، كحولات وبيروكسيدات مما يؤدي ذلك إلى تلف الدهون ويمكن منع الأكسدة الذاتية في دهن الحليب بواسطة فيتامين E.

19. إضافة الهالوجين: معاملة الدهون مع الايودين، البرومين والكلورين، فأن الأحماض الدهنية غير المشبعة تقتص ذرات الهالوجين في الاصرة المزدوجة في الدهن، حيث تضاف ذرة واحدة من الهالوجين الى كل جانب من الاصرة المزدوجة لإنتاج الكلسيريدات الهالوجينية.

20. الهدرجة: هي العملية التي تؤدي إلى تحويل الأحماض الدهنية غير المشبعة إلى الأحماض الدهنية المشبعة وصلبة وهذه العملية تحدث بوجود النيكل، غاز الهيدروجين وتحدث تحت ضغط، يمكن تحويل الكلسيريدات غير المشبعة إلى كلسيريدات مشبعة بواسطة إضافة هيدروجين إلى الاصرة المزدوجة للأحماض الدهنية عند معاملتها مع هيدروجين جزيئي بدرجة 150 – 220م تحت ضغط مرتفع بوجود النيكل أو البلاتين يوم كعوامل مساعدة، هذه العملية تزيد من درجة انصهار الدهن.

21. التصبن: التحلل المائي للدهن بواسطة القلوي يعرف بالتصبن يعطي كلسيرول وأملاح قلوية للأحماض الدهنية الذي تعرف بالصابون ويتم ذلك عند غليان الدهن مع قواعد نتروجينية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ويمكن فصل الصابون عند إضافة الملح.

22. التحلل المائي: التحلل المائي للدهن مع إنزيم اللايبيز ينتج أحماض دهنية مع كلسيرول حيث يتم تشقق الدهون في خطوات من الكلسيريدات الثلاثية إلى ثنائية ثم إلى أحادية وأخيراً كلسيرول مع أحماض دهنية حرة وهو يعمل بدرجة حرارة من صفر إلى 40م.

23. الاستله: عندما الكلسيريدات تحتوي أحماض دهنية هيدروكسيلية في الجزيئات، فإن مجاميع الهيدروكسيل للأحماض الدهنية تتفاعل مع الخليك اللامائي مما تنتج كلسيريدات استيلية.

24. رقم الحامض: هو عدد ملغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازم لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في غرام واحد من الدهون ويعبر عنها بحامض الأوليك وتقدر وتقدير قيمته 3% أحماض دهنية حرة يعبر عنها حامض الأوليك.

$$\text{رقم الحامض} = \text{مل تسحيح} \times 1000 \times 0.056 \backslash \text{وزن العينة}$$

ارتفاع رقم الحامض يشير إلى تزنج دهن الحليب لأن دهن الحليب يملك رقم حامض من 0,35-0,45 وهناك تباين واسع جدا في محتوى الأحماض الدهنية لأن التحليل المائي للدهن بفعل إنزيمات اللايباز تحرر أحماض دهنية حرة في الدهن الطبيعي الذي تلعب دوراً مهماً في تزنج الدهن لذلك فإن رقم الحامض يقدر عدد الأحماض الدهنية الحرة الناتجة عن تزنج الدهن أي ان رقم الحامض يكشف عن مدى التحليل المائي للدهن وتحرير الأحماض الدهنية الحرة.

25. رقم التصبن: هو عدد ملغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم اللازمة لتصبن غرام واحد من الدهن وهو يتراوح بين 210-233 لدهن الحليب بينما لزيت جوز الهند 250، زيت الزيتون 200، زيت فول الصويا 192 وهو دليل على الوزن الجزيئي للأحماض الدهنية الموجودة في دهن الحليب سبب انخفاض رقم التصبن في دهن الحليب هو ارتفاع محتوى الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة مقارنة مع الزيوت النباتية الذي تحتوي على أحماض دهنية طويلة السلسلة وكل حامض دهني في الكلسيريد الثلاثي يستعمل جريئة واحدة من هيدروكسيد البوتاسيوم لكي يتصبن لذلك فان كمية هيدروكسيد الصوديوم المستعمل بواسطة غرام واحد بتناسب طردياً مع معدل الوزن الجزيئي او حجم الحامض الدهني الموجود في الدهن ويتم التقدير بواسطة تحليل الدهن في زيادة من محلول قلوي كحولي 0,5 عياري ثم معادلة القلوي الزائد مع حامض عياري كالآتي:

$$\text{رقم التصبن} = \text{المقارنه} - \text{التجربه} \backslash 100 \times \text{عيارية الحامض} \times 56 \times 1000 \backslash \text{وزن العينة}$$

26. الرقم اليودي: هو عدد غرامات اليود الممتصة بواسطة 100 غرام من الدهن تحت الظروف القياسية ويتراوح من 26-35 وهو منخفض مقارنة مع الدهون الأخرى بسبب انخفاض محتوى الأحماض الدهنية غير المشبعة في دهن الحليب، الرقم اليودي لزيت جوز الهند من 6-10 ولزيت الزيتون من 80-88 ولزيت بذور القطن من 103-116 والزبد من 30-34 والشحم من 35-40، يلاحظ من ذلك بان زيت جوز الهند يحتوي اقل من الأحماض الدهنية غير المشبعة بينما زيت بذور القطن يملك أكثر يليه زيت الزيتون السبب في ارتفاع الرقم اليودي ناتج عن وجود أواصر مزدوجة غير مشبعة لان الأواصر المزدوجة ترتبط مع الايودين لأن كمية الايودين الممتصة تعتمد على قابلية أو درجة عدم التشبع، فأن الرقم اليودي يعطي فكرة عن قياس الأحماض الدهنية غير المشبعة الموجودة في الدهن لأن جزيئة واحدة من مركبات الهالوجين تقتص بواسطة رابطة غير مشبعة وهو يعبر عن العدد المكافئ من الغرامات الممتصة بواسطة 100 غرام من الدهن وهو يشير إلى الأحماض الدهنية غير المشبعة في الدهون والزيوت.

رقم ريجارت - ميسيل =  $100 \setminus 110 \times (\text{المحلول القلوي اللازم للدهن} - \text{المحلول القلوي اللازم للمقارنه})$

27. رقم ريجارت - ميسيل (ر - م): يشير إلى عدد الملترات من محلول هيدروكسيد الصوديوم العياري اللازم لمعادلة الأحماض الدهنية الطيارة والذائبة في الماء الذي يحصل عليها من 5 غم دهن تحت الظروف القياسية وهو يقدر كمية الأحماض الدهنية منخفضة الوزن الجزيئي أو قصيرة السلسلة وهو دليل على وجود حامض البيوتريك والكابرويك وتتراوح قيمته في دهن الحليب من 17 لغاية 35 وهذه القيمة مرتفعة مقارنة مع الدهون الأخرى لأن دهن الحليب يملك الأحماض الدهنية الطيارة يعطي تميز لدهن الحليب عن الدهن والزيوت الأخرى وتختلف قيمة الرقم باختلاف فصل السنة، مرحلة الحلب حيث تزداد في آذار وتنخفض في تشرين أول، تكون قيمة الرقم في الزبد 28، زيت جوز الهند من 6-8 وزيت الزيتون من 0,5-1,5 والدهن الحر أكثر من 28 ويظهر من ذلك بأن هذا الرقم أكثر من بقية الزيوت النباتية ويتم تقدير الرقم بواسطة تصبن الدهن أولاً ثم تفاعل الدهن مع حامض معدني لتحرير الأحماض الدهنية بسبب تحليل الصابون ثم مرور البخار خلال خليط الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة

المنخفضة ذرات الكربون لغاية 10 ذرات كربون تكون طيارة بالبخر الذي تتقطر أو تذهب مع ماء التقطير إلى المكثف الذي تقدر باستعمال المعادلة التالية

$$R - M = 110 \setminus 100 \times (\text{محلول القلوي اللازم للدهن} - \text{المحلول القلوي للمقارنة})$$

28. رقم بولنسكي: هو عدد الملترات من محلول هيدروكسيد الصوديوم العياري اللازم لمعادلة الأحماض الدهنية الطيارة غير الذائبة في الماء الذي يحصل عليها من 5 غرام دهن تحت الظروف القياسية وهذا الرقم دليل لقياس الأحماض الدهنية الطيارة غير الذائبة في الماء مثل كابريليك وكابريك وتتراوح قيمة بولنسكي من 1,2-2,4 لدهن الحليب ويمكن تقديرها من المعادلة التالية:

$$\text{رقم بولنسكي} = \text{كمية القلوي اللازم للعينة} - \text{كمية القلوي اللازم للمقارنة}.$$

29. قيمة كرشنر: يشير إلى عدد ملترات المحلول القلوي العياري اللازم لمعادلة الأحماض الدهنية الذائبة في الماء والطيارة في البخار الذي يحصل عليها من 5 غرام دهن تحت الظروف القياسية وهي تقدر كمية حامض البيوتريك الموجود في الدهون أو الزيوت حيث تقدر كمية حامض البيوتريك بعد معادلة المقطر الناتج عن رجارت - ميسل بعد معادلته مع كبريتات الفضة ثم ترشيحها وتحميض الراشح بواسطة حامض الكبريتيك ويسحح مع 0,1 ع هيدروكسيد الباريوم، الصوديوم أو البوتاسيوم وتحسب كالآتي:

رقم كرشنر =  $A \times 121 (100 + B) \setminus 10000$  حيث أن  $A$  = ملترات القلوي اللازم لمعادلة رقم كرشنر،  $B$  = عدد ملترات القلوي اللازم لمعادلة 100 مل من مقطر رجارت - ميسل حيث أن كمية المقطر الذي يحصل عليها من رجارت - ميسل هي 110 مل بينما الذي يجب تسحيحها هي 100 مل، تكون قيمة هذا الرقم من 19 - 22 للزبد و 109 لزيت جوز الهند وسبب ارتفاع قيمة هذا الرقم في الزبد هو وجود كمية كبيرة من حامض البيوتريك في الزبد.

30. الرقم الاستيلي: هو عدد ملغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة حامض الخليك الذي يحصل عليها من التصبن لغرام واحد من الدهن، لأنه خلال عملية الاستله، فإن مجموعة الخلايا تنتقل فقط بواسطة مجموعة الهيدروكسيل الموجودة في



الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية في الكلسيريدات الثلاثية أي أن الرقم الاستيلي يقيس كمية الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية في الدهن وتقدر قيمة هذا الرقم ما بين 1,9-8,6 للزبد.

31. قيمة البيروكسيد: تعتبر دليل على قوة حفظ الدهن وهي نتيجة فصل البيروكسيد الناتج من الأحماض الدهنية غير المشبعة والناجمة عن أكسدة الدهون، أساس التفاعل هو أن البيروكسيدات الناتجة لها القدرة على أكسدة الأيوديد إلى يود الذي يعاير مع محلول ثايوكبريتات عيارية الذي تقدر كالتالي:

رقم البيروكسيد = حجم الثايوكبريتات × عياريتها × 0,5 × 1000 \ وزن العينة (غم) × 1000

علما بأن كل ملتر واحد من ثايوكبريتات الصوديوم (1ع) يكافئ 0,5 مل أوكسجين أو بيروكسيد.

### أهم التغيرات في اللبيدات

1. طول السلسلة: معظم الأحماض الدهنية تحتوي من 4 لغاية 18 ذرة كربون وهي الأكثر شيوعا حيث تكون زوجية ذرات الكربون إلا أن الأحماض الدهنية فردية ذرات الكربون اقل شيوعا.
2. عدد الأواصر المزدوجة: الأحماض الدهنية المشبعة لا تملك أواصر مزدوجة بينما غير المشبعة تملك أواصر مزدوجة أي أن الأحماض الدهنية C18:2 الذي يملك اصرتين مزدوجة فإن الأحماض الدهنية مع اصرة مزدوجة واحدة تعرف بالأحماض الدهنية غير المشبعة الأحادية أما وجود اصرتين تعرف بالأحماض الدهنية غير المشبعة الثنائية.
3. موقع الاصرة المزدوجة: هناك عدد من المتشابهات الموقعية الذي تحدث في الأحماض الدهنية غير المشبعة مثلا الحامض الدهني  $\Delta^{9,12}$  C18:2 وهذا يشير بأن الاصرة المزدوجة تحدث في ذرة الكربون 9 و 12 محسوبة من مجموعة الكربوكسيل وجود اثنين أو أكثر من الأواصر المزدوجة فهي تكون مرتبطة مثل -CH=CH-CH=CH- أو غير مرتبطة -CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH- الذي تكون أكثر شيوعا في الأحماض الدهنية أي وجود مجموعة ميثيل بين الاصرتين المزدوجتين.
4. المتشابهات الهندسية أو الشكلية: كل اصرة مزدوجة يمكن أن تكون متناظرة Cis أو غير متناظرة trans، الشكل المتناظر أكثر شيوعا في دهن الحليب.

5. التفرع: يمكن وجود سلسلة كربون متفرعة أما الشكل iso أو anteiso مع وجود كميات قليلة جداً من الأحماض الدهنية مستقيمة التفرع.
6. المجامع الكيتونية والهيدروكسيلية: الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية أو الكيتونية تلك مجموعة من مواقع مختلفة مثل 3- كيتو الذي تنتج من كيتونات مثيلية عند التسخين، أما الهيدروكسيلية تلك مجموعة كحول -CHOH- في مواقع مختلفة هي 4، 5 من حامض هيدروكسيلي الذي تعطي كاما أو سكما لاكتونات عند التسخين الذي تتميز بطعم خاص وكمية قليلة جداً منها توجد في دهن الحليب الطازج بينما كميات كبيرة توجد في الحليب المسخن أو المحروق لفترة طويلة.
7. الايثر الكليرولي: عند التحليل المائي، فإن الكليريدات تنتج كحولات دهنية الذي تحتوي مجموعة ايثر  $\text{CO-CH}_2\text{-R}$ .

### التغيرات الكيميائية التي تحدث في دهن الحليب

**أولاً: الأكسدة الذاتية في اللبيدات:** تؤدي أكسدة اللبيدات إلى تخزين تأكسدي وهو سبب رئيسي لتلف الحليب ومنتجاته وهي ناتجة عن تحفيز ذاتي للجذر الحر والذي يقسم إلى ثلاث حالات هي الابتدائية والتكاثر (النمو) والطرفية وتحتوي اللبيدات على أحماض دهنية غير مشبعة الذي تلعب دوراً مهماً في الأكسدة الذاتية لدهن الحليب مما يؤدي ذلك إلى تلف دهن الحليب وللتلف التأكسدي دور اقتصادي مهم في إنتاج الألبان الغنية في الدهن، أكسدة اللبيدات غير المشبعة لا تنتج نكهات وطعوم فقط، بل تستطيع خفض النوعية الغذائية والأمان بسبب تكوين التفاعلات الثانوية بعد الطبخ وعملية التصنيع فالأكسدة تسبب تخزين تأكسدي وهو السبب الرئيسي لتلف الحليب ومشتقاته وهي تفاعلات كيميائية معقدة بين الأحماض الدهنية غير المشبعة في اللبيدات والأكسجين بوجود عامل مساعد تعرف بالمواد المؤكسدة وقد تكون الأكسدة وقتية تحدث بوجود الأكسجين الجوي أو بوجود عوامل مؤكسدة مثل الأوزون، برمنغنات البوتاسيوم، حامض الكروميك الذي تعمل على تشقق الأواصر المزدوجة في الأحماض الدهنية غير المشبعة تعرف هذه العملية بالأكسدة الكيميائية وتحلل الدهن ينتج مركبات كربونيل الذي تكون مسؤولة عن الطعم غير المرغوب في الحليب والطعم الغريب الناتج عن الأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية غير المشبعة بسبب الطعم المتأكسد أو المعدني أو السمكي أو الكرتوني أو الشحمي أو الدهني والذي تظهر في منتجات الألبان بتراكيز ونكهات مختلفة خلال الأكسدة وتؤدي عملية الأكسدة إلى إنتاج طعوم غير مرغوبة مثل الطعم الزيتي، الشحمي، الكارتوني، المعدني حيث تعرف بطعوم

الأكسدة وتتم عملية الأكسدة بسبب امتصاص الاصرة المزدوجة في الأحماض الدهنية غير المشبعة للأوكسجين الجوي بعد فترة من الخزن لانتاج مركبات بيروكسيدية حيث يحصل تحطيم الرابطة البيروكسيدية لتعطي مركبات الديهايدية الذي يطرأ عليها ترتيب جزيئي لتكوين كيتونات هيدروكسيلية، الطعم الخاص والمميز للطعم المتأكسد بسبب المركبات البيروكسيدية أو منتجاتها المتحللة مثل epihydrin aldehyde في اختبار كرايس للدهن المتأكسد، تلك المركبات الذي تتفاعل مع phloroglycinol فامتطلبات الأساسية للأكسدة هي الأوكسجين سواء كان جوي أو مذاب أو أوكسجين فعال، الضوء وخاصة الأشعة فوق البنفسجية، فأن تعرض الحليب للضوء يزيد من الأكسدة مما يجعل الأوكسجين أكثر فعالية، حساسية دهن الحليب للأكسدة ناتجة عن تداخلات معقدة بين الدهون والأوكسجين الفعال حيث تؤثر على نوعية دهن الحليب بسبب المركبات ذات الطعم غير المرغوب وتتم الأكسدة في ثلاث مراحل هي:

1. المرحلة الأولية Initiation.
2. مرحلة التكاثر propagation.
3. المرحلة النهائية Termination.

المرحلة الأولية تتضمن نزع ذرة هيدروجين من الأحماض الدهنية مما تكون جذور حرة للأحماض الدهنية وتتم إزالة هيدروجين من مجموعة الميثيلين في الموقع ألفا المجاورة للاصرة المزدوجة لتكوين جذر حر حيث تحصل تثبيت الجذور الحرة بواسطة عوامل تساهمية وتكوين C18:3 اثر حساسية للأكسدة من C18:2 والذي تكون أكثر حساسية من C18:1 والذي تكون أكثر حساسية من C18:0 وتتم إضافة الأوكسجين إلى الجذر الحر للأحماض الدهنية لتكوين جذور البيروكسيد غير الثابت ويمكن حصول الأكسدة للأحماض الدهنية المشبعة، بعد فقد هيدروجين وتحصل تفاعلات الأكسدة والاختزال للأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع حيث تكون مجموعة الميثيلين بين الاواصر المزدوجة حساسة،  $C18:0 > C18:1 > C18:2 > C18:3$  فالليبيدات القطبية في دهن الحليب غنية في الأحماض الدهنية غير المشبعة مقارنة مع الليبيدات المتعادلة الذي تتركز في غلاف حبيبة الدهن ويحدث تحفيز التفاعلات الأولية بواسطة الأوكسجين الجزيئي الناتج عن الأشعة الملتصقة، الأيونات المعدنية الذي تستطيع ان تساهم في تفاعلات الأكسدة والاختزال هي الحديد والنحاس الذي يكون حر أو مرتبط مع انزيم الزانثين، البيروكسيديز، الكاتاليز والسايتركرومات أو بواسطة الضوء وخاصة بوجود المحفزات الضوئية مثل الرايبوفلافين في

حالة المنتجات النباتية ويعتبر lipoxxygenase من مساعدات الأكسدة الأولية الرئيسية الذي لا يوجد في الحليب ومنتجاته، ويتم نزع الهيدروجين من الجذر الحر للحمض الدهنية من مانع الهيدروجين مثل مضاد الأكسدة في نهاية التفاعل أو التفاعل مع الأوكسجين الجزيئي لتكوين جذر بيروكسي غير ثابت الذي يحصل على الهيدروجين من مضادات الأكسدة في التفاعل الطرفي أو من الأحماض الدهنية الأخرى لتكوين هيدروبيروكسيد وحمض دهني حر الذي يستمر في التفاعل وتكون المركبات الوسيطة لأكسدة الليبيدات هي جذور حرة وفي كل دورة يتكون أكثر من جذر حر واحد ويحدث تفاعل الأوكسجين مع الحديد من المركبات العضوية الهيدروكربونية R-H لانتاج هيدروبيروكسيدات ومركبات أوكسجينية أخرى ثم يحصل تفاعل جذر البيروكسيد مع أحماض دهنية غير مشبعة أخرى لتكوين اثنان من الهيدروبيروكسيدات المشابهة بالإضافة إلى إنتاج جذر حر، يحصل جذر البيروكسيد على الهيدروجين من مضاد الأكسدة أو من حامض دهني آخر لتكوين هيدروبيروكسيد وجذر حر للحمض الدهني وتكوين بيروكسيدات الهيدروجين غير ثابتة مما تتحول إلى كاربونيلات غير مشبعة مسئولة عن الطعوم الغريبة في الليبيدات المؤكسدة ويحدث إنتاج جذور حرة بواسطة تفكك حراري مباشر أو بواسطة تحلل الهيدروبيروكسيدات أو بواسطة تحفيز معدني أو التعرض إلى الضوء مع أو بدون تحويل وتعتمد حساسية المركبات العضوية للأكسدة الذاتية على وهب الهيدروجين أو حساسيتها للأكسدة الذاتية الذي تعتمد على توفر الهيدروجين للتفاعلات مع جذر بيروكسيد، المركبات الوسيطة رباعية الأوكسجين تنتج كيتونات وأوكسجين، وتزداد سرعة الأكسدة مع الوقت وتكوين عدد محدود جدا من الجذور الحرة بواسطة العامل الأوكسجيني الأساسي للتفاعلات الأولية ويعتمد التفاعل على وجود عوامل أكسدة أولية ومضادات الأكسدة، الهيدروبيروكسيدات غير ثابتة ويمكن أن يتم هدمها إلى العديد من المنتجات منها الكاربونيلات غير المشبعة المسؤولة عن الطعم الغريب في الليبيد المؤكسد كجذر حر للحمض الدهنية، جذر بيروكسي وهيدروبيروكسيدات عديدة الطعم والكاربونيلات المختلفة تختلف مع الطعم الناتجة لأن إنتاجها يعتمد على الأحماض الدهنية المتأكسدة وصفة الطعم لمنتجات الألبان تختلف مع تلك المنتجات (جدول-46).

1. أكسدة حامض الأوليك: يملك حامض الأوليك مجموعتين مثيلية في الموقع ألفا الذي يعطي أربع متشابهات من الهيدروكربونات الذي يمكن عزها بكميات متساوية حيث تحصل الأكسدة الذاتية لحامض الأوليك تحت تأثير درجات حرارة منخفضة أو مرتفعة بوجود العوامل المساعدة كالمعادن الثقيلة والأوكسجين الفعال، ويتم استخلاص

هيدروجين من ذرة الكربون 8 و 11 مع تكوين جذرين من Allyl وهذه الجذور هي مركبات وسطية تتفاعل مع الأوكسجين في ذرات الكربون النهائية لانتاج خليط من 8-,9-,10- & 11- allylic hydroperoxides.

2. أكسدة حامض اللينوليك: تحصل أكسدة اللبيدات في الحليب مرتفع محتوى حامض اللينوليك الذي يحصل عليه من تغذية الزيوت النباتية المحمية من الهدرجة الحيوية في الكرّش ويحتوي الحليب لغاية 35% حامض اللينوليك في دهن الحليب ويتم حذف هيدروجين من ذرة الكربون 11 لانتاج جذر pentadienyl حيث يتفاعل الجذر الوسطي في كلا النهايات مع الأوكسجين لانتاج خليط من البيروكسيدات الهيدروجينية ثنائية الاصرة المزدوجة المقترنة في الموقع التاسع والثالث عشر الذي تفتج نظريا ثلاث هيدروبيروكسيدات متشابهة والى جانب تلك المركبات الناتجة عن الأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية غير المشبعة تتكون مركبات وسطية ناتجة عن انشقاق الهيدروبيروكسيدات المتشابهة إلى alkyl الذي يؤدي إلى انقسام ذرتي كربون - كربون كي تكون الدهن بالإضافة إلى ذلك تنتج كيتونات، كحولات وبعض الالديهايدات كما توجد هناك كثير من الكاربونيلات الناتجة عن انحلال الهيدروبيروكسيدات الناتجة عن الأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية غير المشبعة مثل اللينوليك واللينولينيك نتجه الأكسدة الذاتية ومن المركبات الثانوية للأكسدة هي peroxide,enediol,epoxide , maloxide.

### جدول (46) المركبات المسؤولة عن الطعم

المركب	الطعم	المركب	الطعم
Alkanal C6-C11	شحمي	3-cis-hexenal	عادي
2-alkenal C6-C10	دهني	4-cis-heptenal	قشطي
2,4-alkadienal C6-C10	زيت مغلي	2,6- \ 3,6-nonadienal	خيار
2,4,7-decatrienal	سمكي	1-octen-3-one	معدني
1,5-cis-octadien-3-one	معدني	1-octen-3-ol	فطر

3. أكسدة حامض اللينولينيك: يتم نزع هيدروجين من جزيئتين فعالة من المثيلين في ذرة الكربون 11 و 14 لانتاج جذرين حريين من pentadienyl وهذه المركبات الوسطية تتفاعل مع الأوكسجين في ذرات الكربون الطرفية لانتاج خليط يتكون من ست

هيدروبيروكسيدات من diene-triene المقترنة في المواقع التاسع والثاني عشر أو الثالث عشر والسادس عشر منتجات الأكسدة الذاتية هي هيدروبيروكسيدات ناتجة عن عمليات الأكسدة الذاتية للأحماض الدهنية غير المشبعة الذي تكون غير ثابتة مما تتحلل بسرعة إلى الديهايدات مشبعة وغير مشبعة حيث تتضمن تكوين بيروكسيدات متشابه الذي تتحلل إلى alkoxyl الذي يطرأ عليه انقسام بين ذرتي الكربون - كربون لتكوين الديهايدات ومن منتجات الأكسدة الأخرى هي الكيتونات والكحولات المشبعة وغير المشبعة والهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة ثم شبه الكحولات حيث أن الهيدروبيروكسيدات تكون عديمة الطعم كما تكون غير ثابتة وغالبا ما تتحطم لتكوين مركبات كربونيل  $R-CH=CH-CH=CH-CHO$  الذي يملك طعم حاد جدا الذي يعرف التزنخ أو التزنخ التأكسدي حيث تكون الاصرة المرتبطة أكثر نشاط من الاصرة غير المرتبطة ومنتجات الأكسدة تعتمد على درجة الحرارة ثم الأكسدة والاختزال كما إن سرعة الأكسدة تتناسب طرديا مع كمية الدهن الموجود، كمية البيروكسيد المنتج، تركيز الأوكسجين، أقصى سرعة للأكسدة تحدث عندما تركيز الأوكسجين غير محدود وضغط جوي غير محدود، تلك المركبات الناتجة عن الأكسدة الذاتية لها تأثير عكسي على نوعية الدهن، الاستساغة، القيمة الغذائية، قبولية وقابلية الحفظ.

**تحليل الهيدروبيروكسيدات:** تتكون العديد من المركبات الثانوية الطيارة وغير الطيارة من الهيدروبيروكسيدات عند أكسدة اللبيدات بدرجة حرارة عالية، الخطوة الأولى في تحليل الهيدروبيروكسيدات غير المشبعة هو تشقق اصرة الأوكسجين - الأوكسجين لانتاج جذور هيدروكسيلية و alloxy وتشقق اصرة كربون - كربون في المركب - 2، المركب - 3 مما يؤدي إلى تكوين استرات الالديهايد والديهايدات وتشقق اصرة كربون - أوكسجين لتجهيز هيدروبيروكسيدات غير مشبعة مع تكوين استرات الالديهايد أو الديهايدات من الهيدروبيروكسيدات الاليل بواسطة تشقق المركب - 2 والمركب - 3 لانتاج جذور 1-olefin الذي يتفاعل مع جذور الهيدروكسي لتكوين 1-enol.

**الأكسدة التلقائية:** يعاني 10-20% من عينات الحليب الخام للأكسدة الذاتية وتحصل أكسدة اللبيدات في الحليب الخام عندما نسبة الدهن بين 12-20% الذي تسبب مشاكل في صناعات الألبان وللتعرف على العوامل المسببة لهذا النوع من التزنخ الاوكسيدي

ويعتبر من النقاط الأساسية لفهم الأكسدة الذاتية للبيدات حيث أن الحليب الخام يصنف إلى ثلاث مجاميع اعتماداً على الأكسدة:

1. حليب تلقائي الأكسدة الذي له القدرة على تطور الطعم المتأكسد بدون اضافة النحاس او الحديد
2. حليب حساس للأكسدة التلقائية وهو الحليب الذي يكون حساس للأكسدة عند اضافة النحاس او الحديد او بدونها.
3. حليب غير حساس للأكسدة وهو الحليب الذي لا يصبح متأكسد حتى بوجود الحديد والنحاس، ويكون الحليب تلقائياً عندما يملك محتوى مرتفع من انزيم الزانثين اوكسيداز (10 اضعاف) واطافة الزانثين اوكسيداز الخارجي الى الحليب غير الحساس يسبب تخزين تاكسدي ولا توجد علاقة بين مستوى الزانثين اوكسيداز الطبيعي والحساسية الى التخزين التاكسدي، ان نظام الاسكوربيك - النحاس يعمل كعامل اكسدة اولي في الحليب الحساس، الموازنة بين مضادات الاكسدة في الحليب والتوكوفيرول والزانثين اوكسيداز يقدر قابلية الثبات التاكسدية للحليب ومستوى انزيم superoxide dismutase في الحليب هو عامل الا انه لا توجد علاقة بين مستوى الانزيم والتخزين التحليلي ومن العوامل المؤثرة على الأكسدة التلقائية هي مرحلة الحلب والتغذية، فردية الحيوان، سلالة الحيوان وهناك علاقة بين إنزيم الزانثين اوكسيداز والأكسدة الذاتية في الحليب تشير بأن الإنزيم مولد للأكسدة في الحليب، وهناك مواد مانعة للأكسدة التلقائية هي الحديد، المولبيدوم وارتباطاتهما مع اللبيدات في غلاف حبيبة الدهن لأن الإنزيم يولد هيدروجين، بيروكسيد وأوكسجين فعال بوجود المادة الأساسية الذي يعمل عليها الإنزيم وهي المادة الذي توجد طبيعياً في الحليب.

#### العوامل المؤثرة على أكسدة اللبيدات

- أ. العوامل المولدة المؤكسدة Prooxidants: عوامل الأكسدة الأولية في الحليب ومنتجاته هي المعادن، النحاس وخذ ما الحديد والضوء ومن الممكن ان تكون المعادن طبيعية كجزء من انزيم الزانثين اوكسيداز، اللاكتوبيروكسيداز، الكاتاليز والساييتوكرومات أو ناتجة عن التلوث من البيئة، الماء، التربة ويمكن تقليل التلوث مع بعض المعادن من خلال استعمال الفولاذ غير القابل للصدأ ومن الانزيمات الحاوية معادن هي اللاكتوبيروكسيداز والكاتاليز والساييتوكرومات الذي تعمل كعوامل مساعدة على الأكسدة بسبب وجود المعادن أكثر من الانزيمات ذاتها والعوامل

المؤكسدة الاولى تأثير على تلك لذي تزداد بالتسخين، الزانثين او كسيديز يحتوي الحديد والمولبيدتم تحمل انزيميا كمصدر لمعادن عوامل الاكسدة الاولى:

1. الأوكسجين الفعال واجناس الأوكسجين المنشطة، ازالة الاوكسجين المذاب من الحليب او استبداله بواسطة غاز مثالي يقلل من كثافة الطعم المتأكسد.
2. الرايبوفلافين والضوء: يحفز عدد من التفاعلات التأكسدية في الحليب مثل الاحماض الدهنية، البروتينات مع تكوين 3- مثيل ثايوبروبانال من المثيونين الذي يكون مسؤول عن الطعوم الغريبة المستحدثة بالضوء وحامض الاسكوريك فالحليب ومنتجاته يكون محمي من الضوء بواسطة التعبئة المناسبة والتعرض للاشعة فوق البنفسجية يقلل من الاكسد ويعتبر حامض الاسكوريك من العوامل الاكسدة الاولى الفعالة جدا الا ان ارتباطه مع النحاس يعتمد على التركيز النسبي وهو يختلف النحاسيك الى نحاسوز.
3. المعادن مثل النحاس والحديد المرتبط مع البروتينات واملاح الاحماض الدهنية وتوجد المعادن الطبيعية في الحليب في ارتباط مع مكوناته ويحصل ارتباط 8 مول من الحديد و 2 مول من المولبيدتم وكمية محدودة من النحاس.
4. الإنزيمات المعدنية مثل الزانثين او كسيديز، اللاكتوبيروكسيديز، الكاتاليز، ويرتبط 2 مول من FAD مع انزيم الزانثين او كسيديز المرتبط مع غلاف حبيبة دهن الحليب او حديد الهيم في انزيم اللاكتوبيروكسيديز في مصل الحليب والساييتوبلازما وانزيم الزانثين او كسيديز دوراً مهماً في الاكسدة الاولى للبيدات الغلاف والبيدات في نواة الكلسيريدات الثلاثية لحبيبة الدهن مما يسبب اكسدة تلقائية لدهن الحليب وانزيم اللاكتوبيروكسيديز مؤكسد اولي قوي بوجود او غياب الحديدك والنحاسوز المضاف في الحليب المرتفع في محتوى اللينولييك.
5. الساييتوكروم P420، الساييتوكروم b5 وهي توجد بتركيز منخفض في غلاف حبيبة الدهن وهذه الصيغيات تظهر كعامل محفز لأكسدة اللبيدات وهي فعالة كهيموكلوبين في تحفيز اكسدة البيدات والمعاملة الحرارية للحليب لها تأثير على اكسدة اللبيدات نتيجة تعرض مجاميع ferriporphyrin في مواد الغلاف للاكسدة كما يساهم برتين الهيم في اكسدة اللبيدات.
6. حامض الاسكوريك والثايولات.
7. غلاف حبيبة الدهن.



ب. مضادات الأكسدة Antioxidants: هي جزيئات ترتبط بسهولة مع مع ذرة الهيدروجين الذي تهبها الى الجذور الحرة للامحاض الدهنية او جذور بيروكسي الحامض الدهني والذي يطرد الهيدروجين من الاحماض الدهنية الاخرى لتكوين جذور حرة اخرى والجزيئات المضادة للأكسدة ثابتة ويحتوي الحليب ومنتجاته العديد من مضادات الأكسدة ومنها:

1. التوكوفيرولات أو ما يطلق عليها فيتامين E الذي وظيفتها الاساسية هي كمضادة للأكسدة ويمكن زيادة تركيزها في الحليب بالدعم ويمكن ان تكون مولدة للأكسدة تحت بعض الظروف ويكون تركيزها أقل ثلاث اضعاف في دهن غلاف الحبيبة من داخل الحبيبات وتركيزها في الدهون من القشطة المغسولة يتراوح من 17-21 ميكروغرام/غم سمنه الى 170 ميكروغرام/غم دهن في غلاف حبيبة دهن الحليب وخلال الخزن لمدة ثلاث ساعات فإن القشطة الحاوية نحاس مضاف واسكوريك يحصل تحطيم التوكوفيرولات في غلاف حبيبة دهن الحليب لغاية 30% من الدهن.
2. بروتينات الحليب: الكيزين مضاد فعال للأكسدة عن طريق الكليجة مع النحاس.
3. الكاروتينويدات مثل بيتا - كاروتين وهي تعمل كاسحة للجذور الحرة وكذلك تعمل كمضادة للأكسدة.
4. الاسكوريبات او حامض الاسكوريك الذي يوجد بتركيز منخفض في الحليب ومشتقاته فعال كمضاد للأكسدة ويعمل كعامل مؤكسد اولي عندما يوجد بتركيز مرتفع ارتباط حامض الاسكوريك مع النحاس عامل مؤكسد اولي في الحليب وحامض الاسكوريك يختزل النحاسيك الى نحاسوز مما يختزل الاوكسجين الجزيئي الى بيروكسيد الهيدروجين مما يؤكسد الليبيدات في غلاف حبيبة دهن الحليب.
5. الثايولات وهي مجاميع موجودة في بيتا لاكتوكلوبيولين والبروتينات لغلاف حبيبة الدهن والذي تكون فعالة عند التسخين وهي تلك صفات مضادة للأكسدة الا انها تنتج اوكسجين فعال الذي يعمل كعوامل أكسدة اولية تحت بعض الظروف وهي مركبات ناتجة عن المعاملات الحرارية في الحليب ومصدرها في الحليب هو غلاف حبيبة الدهن وبروتينات المصل وخاصة بيتا لاكتوكلوبيولينات وهي تجهز مكافئات اختزالية لتنشيط الاوكسجين عن طريق اختزال المعادن والأكسدة الذاتية للثايولات ينتج كمية من superoxide وان وجود املاح الحديد وبيروكسيد الهيدروجين ومركبات الثايول تسهل من تكوين مجموعة الهيدروكسيل عن طريق التفاعلات التالية<sup>126</sup>.





ويعتمد انتاج جذر الهيدروكسيل على تركيز الثايول

6. منتجات تفاعلات ميلارد ونواتج التفاعلات الحيوية بعض منتجات تفاعلات ميلارد تكون فعالة كمضادة للأكسدة.

7. الإنزيمات المضادة للأكسدة مثل SH-oxidase، كاتاليز، اللاكتوبيروكسيديز ويوجد انزيم superoxide dismutase في أنسجة الجسم المختلفة والسوائل منها الحليب.

8. هيدروكينون، اللايبيز، أيون البوتاسيوم، كبريتيد الهيدروجين.

9. مضادة الأكسدة الصناعية: إضافة  $\beta$ -hydroxyanisole \ butylated hydroxytoluene إلى منتجات الألبان له تحديدات قانونية.

10. الضوء: يلعب الرايبيوفلافين دوراً مهماً في عيوب الطعم الذي تتطور في الحليب ومنتجاته على التعرض للضوء وخاضعة ضوء الشمس مما تدعى الطعوم المحفزة بالضوء الناتجة عن تكوين 3- ميثيل ثايوبربانال (ميثيونال) نتيجة الأكسدة الضوئية للميثيونين المحفز بواسطة الرايبيوفلافين.

11. الرايبيوفلافين: يعمل كمحفز ضوئي في الحليب للتفاعلات التأكسدية للبيدات والبروتينات وحامض الاسكوربيك ويحصل تحفيز تفاعلات الأكسدة الضوئية بواسطة الرايبيوفلافين.

12. بروتينات الحليب: تعمل الكيزينات كمضادة للأكسدة بسبب طبيعتها المحبة للدهن وتكون بروتينات الشرش اقل فعالية من الكيزين كمضادة للأكسدة واللاكتوفيرين الذي يملك مواقع ربط للحديد يثبط الأكسدة الأولية المحفزة بواسطة الحديدوز.

### ج. العوامل الطبيعية والبيئية:

1. الغاز المثالي: استعمال غاز مثالي مثل النيتروجين يقلل من الأكسدة للبيدات، التعبئة تحت تفريغ، طاقة الاختزال، نفاذية وعقمة مواد التعبئة.

2. نفاذية الغاز، الاوكسجين وهو اساسي لأكسدة اللبيدات وتحت ضغط اوكسجين اقل من 0,1 جو فإن الأكسدة تتناسب طردياً مع الاوكسجين والتركيز المنخفض من الاوكسجين يقلل من الأكسدة.

3. الضوء، درجة الحرارة.
4. الأس الهيدروجيني: تزداد أكسدة اللبيدات مع انخفاض الأس الهيدروجيني إلى 3,8 ولربما بسبب المنافسة بين أيون الهيدروجين وإيونات المعادن للارتباط أو الكليجة مما يسبب ذلك تحرير الأيونات المعدنية والسبب الأساسي هو تحويل النحاس فني أس هيدروجيني 4,6 فإن 3-40% من النحاس يصاحب الحبيبات الدهنية.
5. النشاط المائي: تتأثر أكسدة اللبيدات بواسطة النشاط المائي للنظام وتحدث أقل أكسدة عندما يكون النشاط المائي تقريبا 0,3 وأقل قيمة للنشاط المائي هي أقل من 0,3 الذي تحفز الأكسدة لأن الكمية المنخفضة من الماء غير قادرة أن تثبط عوامل الأكسدة الأولية.
6. المساحة السطحية.
7. ملح الطعام: يقلل من الأكسدة الذاتية في زبد القشطة الحلوة لأنها تزداد في زبد القشطة المنضجة في أس هيدروجيني.
8. عمليات التصنيع، الخزن.
9. التجنيس: التجنيس يقلل من التزنخ التأكسدي بسبب إعادة توزيع اللبيدات الحساسة والعوامل المؤكسدة الأولية لمواد غلاف حبيبة الدهن أو بسبب إنتاج اميثايونال من امثيونين في البروتين مما يسبب زيادة الأكسدة.
10. المعاملات الحرارية (التسخين الأولي، البسترة، الغليان، التعقيم، التجفيف، التبخير، التركيز: تسخين الحليب له تأثير على الأكسدة للبيدات وإعادة توزيع النحاس والذي ينتقل إلى غلاف حبيبة الدهن مع تكوين منتجات بنية ميلارد بعضها له صفة الالتصاق والكليجة وصفات مضادة للأكسدة وتزداد سرعة الأكسدة الذاتية مع زيادة درجة الحرارة إلا أن الأكسدة في الحليب الخام والبسترة يمكن تحفيزها باستعمال درجة حرارة منخفضة بينما العكس هو صحيح للحليب المعقم بطريق UHT.
11. التخمر وتحلل البروتين، الفرز، الحلب الميكانيكي، نقل الحليب.
12. الانزيمات: استعمال انزيم كلوكوز أوكسيديز يقلل من أكسدة اللبيدات

### مولدات الأكسدة Prooxidants

الأكسدة الذاتية لدهن الحليب ومنتجاتها لها علاقة مع صناعات الألبان حيث أن حفظ الزبد، الدهن الحر أو المنتجات الغنية بالدهن بدرجة حرارة منخفضة أو غاز مثالي أو تحت تفريغ يسبب منع أو إعاقة تلف اللبيدات لأن تلف اللبيدات من المشاكل الرئيسية في

صناعات الألبان، الأكسدة الذاتية لدهن الحليب ومنتجاته تختلف عن الأكسدة للبيدات الأخرى لأن سرعة الأكسدة تتأثر بواسطة الحالة الفيزيائية للمنتوج ثم وجود مواد مانعة للأكسدة بالإضافة إلى عمليات التصنيع ثم تسلسل عمليات التصنيع والخزن.

**الحرارة:** الحرارة من العوامل المساعدة الرئيسية لأكسدة اللبيدات حيث تزداد سرعة الأكسدة مع زيادة درجة الحرارة المثلثي أثناء الخزن مع وجود المعادن الثقيلة كالحديد والنحاس ثم الضوء لأن تعرض اللبيدات للضوء يسرع الأكسدة مع ارتفاع درجة الحرارة

**المعادن والأيونات:** يحتوي الحليب على أيونات معدنية مثل الحديد والنحاس المولبيدوم وهي من المعادن الذي تلعب دوراً مهماً في أكسدة اللبيدات حيث تتوزع بين الحالات المختلفة للحليب حيث تزيد من سرعة الأكسدة الذاتية لدهن الحليب مما تعطي جذور حرة وانتاج بيروكسيدات وهذه المعادن تساعد في تطور الطعم المتأكسد وهناك عدد من المعادن الذي ترتبط طبيعياً إلى مكونات الحليب مثل البروتينات والإنزيمات أو قد توجد في الحليب نتيجة التلوث، فالمعادن الموجودة طبيعياً ترتبط مع مكونات معروفة من الحليب مثل 8 مول من الحديد، 2 مول من المولبيدوم، 2 مول من FAD الموجود في إنزيم الزانثين اوكسيديز الذي يرتبط مع غلاف حبيبة الدهن أو حديد الهيم في إنزيم اللاكتوبيروكسيديز في الحليب والساييتوكرومات في غلاف حبيبة الدهن وجود المعادن في الحليب له علاقة مع عمليات التصنيع، الخزن والتسويق.

**المعاملات الحرارية:** بستر الحليب السائل يزيد من حساسية الحليب إلى التلف التلقائي أو المحفز بواسطة الضوء أو النحاس إلا أن التسخين لدرجة حرارة عالية الذي تخفض الحساسية للطعم المتأكسد لان الحرارة العالية تسبب نقل النحاس من غلاف حبيبة الدهن إلى مص الحليب، القشطة المغسولة أكثر حساسية لتطويع الطعم السمكي عندما يسخن الحليب بدرجة حرارة بين 60 و 90م، بستر القشطة بدرجة 78م 15-30 دقيقة يعطي تركيز مرتفع للنحاس في الزبد وقيمة منخفضة في الحليب الخس، القشطة الذي يحصل عليها من الحليب المبستر يجب أن تعرض إلى درجة حرارة عالية لخفض حساسية الزبد للتلف الاوكسيدي خلال الخزن، التأثير المثبط للمعاملات الحرارية العالية على التلف الاوكسيدي في الحليب السائل مرتبطة مع تطور الطعم المطبوخ في الحليب المسخن بسبب انخفاض طاقة الأكسدة والاختزال بسبب تحرير مركبات منقعة وتعيق الأكسدة مثل مجموعة السلفاهيدريل الذي مصدرها الرئيسي هو بيتا - لاكتوكلوبولين وهناك علاقة بين الوقت ودرجة الحرارة الذي تعيق الطعم المتأكسد في الحليب ومنتجاته، حيث تعامل القشطة بدرجة 88م لمدة 5

دقيقة والحليب المكثف بدرجة 76-77م لمدة 8 دقيقة والحليب الكامل المجفف بدرجة 76-77م 20 دقيقة، السمنة المحضرة من الزبد المسحن بدرجة 149م، 177م، 204م يكون ثابت تجاه الأوكسجين بينما المسخن بدرجة 121م يتأكسد بسرعة عند الخزن بدرجة 60م وعند تسخين السمنة بدرجة حرارة من 121 إلى 204م يتأكسد بسرعة أيضا، إضافة الحليب الفرز إلى السمنة قبل التسخين بدرجة حرارة 204م 10 دقيقة يكون مانع للأكسدة أما إضافة 0.5% من المواد الصلبة اللادھنية إلى السمنة يمنع الأكسدة عند التسخين بدرجة حرارة 200م وضغط 15 ملم، لمدة 15 دقيقة بسبب تكوين مواد مضادة للأكسدة الذي تحمي السمنة من التلف التأكسدي لمدة سنة واحدة، الحليب السائل أكثر حساسية للطعم المتأكسد عندما يخزن بدرجة 4م - 20م حيث أن كثافة الطعم وقيمة Thiobarbituric acid تقل مع زيادة درجة حرارة الخزن، خزن الحليب المكثف بدرجة 170م أكثر حساسية لتطور الطعم المتأكسد من الحليب المخزون بدرجة 70م ودرجة الحرارة المنخفضة تقل من سرعة التلف الأوكسيدي المحفز بالضوء، درجة حرارة الخزن 2م وتعيق تطور الطعم المتأكسد في الحليب الكامل الجاف، التلف الأوكسيدي في القشدة المعاملة بدرجة حرارة عالية يحدث بسرعة 2-3 مرات من درجة حرارة 18م عن 10م.

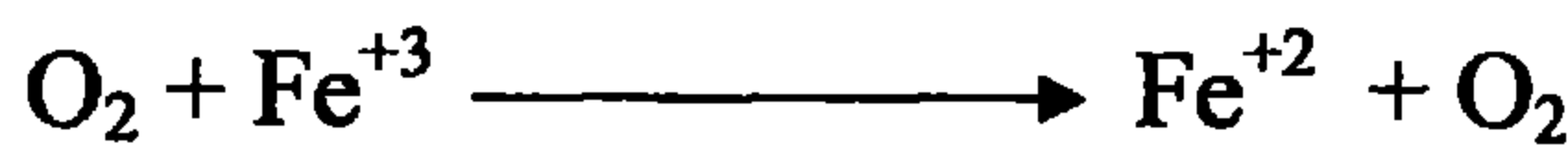
**حامض الاسكوربيك:** إضافة حامض الاسكوربيك إلى القشدة المغسولة يحفز تطور الطعم المتأكسد حتى عند غياب النحاس المضاف لأن هناك علاقة بين أكسدة حامض الاسكوربيك إلى دي-هيدرواسكوربيك مع تطور الطعم المتأكسد في دهن الحليب ويكون حامض الاسكوربيك في ارتباط مع النحاس. زيادة تركيزه عن الحد الطبيعي في الحليب يعمل كمضاد للأكسدة أما التركيز المنخفض يكون مولد للأكسدة لأن حامض الاسكوربيك يختزل النحاس إلى نحاسوز الذي يختزل جريئة الأوكسجين إلى بيروكسيد الهيدروجين الذي يؤكسد اللبيدات في غلاف حبيبة دهن الحليب أي أن النحاس يكون السبب الرئيسي لأكسدة اللبيدات في الحليب.

**الأوكسجين:** يعتبر أساسي للأكسدة عندما يكون الضغط اقل من 0,1 جو ومحتوى الأوكسجين اقل من 10 ملغم/كغم دهن، فأن أكسدة اللبيدات تتناسب طرديا مع محتوى الأوكسجين ويمكن خفض مستوى الأوكسجين باستعمال غازات مثالية أو انزيم glucose oxidase أو التخمر، وجود الأوكسجين في الحليب السائل بدرجة حرارة مرتفعة يثبط التلف الأوكسيدي بسبب نشاط البكتريا فأنه هناك عدد من البكتريا الذي

تعيق تطور الطعم المتأكسد، استبدال الأوكسجين المذاب بالنيتروجين يثبط تطور الطعم المتأكسد، حيث أن الأوكسجين الجزيئي يكون ضروري لتطور الطعم المتأكسد المحفز بواسطة الضوء و لمنع نتاج الطعم الشحمي في السمنة فأن الأوكسجين الجزيئي المحفز يجب أن يكون اقل من 80% من حجم الدهن، استبدال الأوكسجين بالنيتروجين يعيق أو يمنع الأكسدة في الحليب الكامل المجفف، بوجود الأوكسجين وتحت ظروف الخزن وعمليات التصنيع الطبيعية، فأن الأحماض الدهنية غير المشبعة تبقى ثابتة بينما الأحماض الدهنية غير المشبعة تطراً عليها أكسدة ذاتية وتكوين مركبات عديدة الطعم والرائحة من الهيدروبيروكسيدات الذي تكون غير ثابتة وتتحلل بسرعة إلى مركبات كربونيل ذات طعم غير مرغوب الذي يمكن الكشف عنها بتراكيز اقل من واحد ميكروغرام لكل غرام دهن بها أن تلك المركبات غير مشبعة وثابتة نسبياً تحصل لها أكسدة لتكوين مركبات جديدة ذات طعم غير مرغوب حيث تتكون كميات قليلة من البيروكسيدات ناتجة عن الأكسدة للأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع لانتاج مركبات ذات طعم غير مرغوب عند التحليل.

**التوكوفيرولات:** تعمل كمواد مضادة للأكسدة في اللبيدات إلا إنها تحت تراكيز مرتفعة تعمل كمواد مولدة للأكسدة، تركيزها مرتفع في لبيدات غلاف حبيبة الدهن وتقدر 3 مرات أكثر من لبيدات الحبيبات الدهنية، تتركز في القشرة المغسولة وتتراوح من 17 – 21 ميكروغرام/غم من السمنة إلى 170 ميكروغرام/غم من لبيدات غلاف حبيبة الدهن ويحصل تحطيم 30% من التوكوفيرولات الموجودة في اللبيدات لغلاف حبيبة الدهن خلال الخزن لثلاث ساعات للقشرة الحاوية نخاس مع حامض الاسكوربيك.

**السلفاهيدريل:** تنتج عن المعاملات الحرارية للحليب وهي تعمل كمادة مضادة للأكسدة الذاتية لدهن الحليب ومنتجاته بسبب تداخلها مع الجذور الحرة في الدهن والمصدر الرئيسي لها في الحليب هو غلاف حبيبة الدهن وبروتينات الشرش وخاصة بيتا لاكتوكلوبيولين، الأكسدة الذاتية للسلفاهيدريل تنتج كميات من superoxide بوجود أملاح الحديد وبيروكسيد الهيدروجين لان السلفاهيدريل يسهل من تكوين هيدروكسيل.



إنتاج جذر هيدروكسيل يعتمد على مجموعة السلفاهايدريل حيث أن بيرو كسيد الهيدروجين الذي يتولد من أكسدة الهايبوزانثين بواسطة إنزيم زانثين اوكسيداز لان عدم نشاط الإنزيم عند الخزن يعزى إلى تحليل persulphide.



**الضوء:** الضوء الاعتيادي يحفز الطعم غير المرغوب في الحليب السائل ومدى التلف يعتمد على الطول الموجي، تطور الطعم غير المرغوب من العوامل المحددة في حفظ الحليب ومنتجاته الغنية بالدهن ومن المعلوم والمميز في الحليب المعرض للضوء هي الطعم المحروق والطعم المتأكسد.

**الرايبوفلافين:** يلعب دوراً مهماً في تطور الطعم المطبوخ أو المحروق في الحليب ومنتجاته، إزالة الرايبوفلافين من الحليب يعيق تطور الطعم المحروق مما يشير بأنه يلعب دوراً مهماً في الطعم المتأكسد ومن المعروف بأن الرايبوفلافين يعمل كمضاد لعديد من التفاعلات التأكسدية في الحليب لأكسدة الليبيدات، البروتينات وحامض الاسكوربيك كما يساعد التفاعلات التأكسدية الضوئية مما يجعل الرايبوفلافين يلعب دوراً مهماً في عيوب الطعم وتطويرة عند تعريض الحليب للضوء مما يسبب تكوين ميثونال أو ما يسمى 3-methyl thiopropanal نتيجة الأكسدة الضوئية للمثيونين بوجود الرايبوفلافين، التركيز المنخفض من الأحماض الدهنية الحرة في الحليب يكون وسط جيد للأكسدة الضوئية.

**غلاف حبيبة الدهن:** معتد البروتينات الدهنية للغلاف الذي يحيط بحبيبة الدهن مشتق من بلازما غلاف البلازما للخلايا الإفرازية للغدد اللبنية، فأن الفوسفوليبيدات في غلاف حبيبة الدهن تحتوي 6% حامض اللينوليك الذي يلعب دوراً مهماً كمولد للأكسدة في دهن غلاف حبيبة الدهن لأن الفوسفوليبيدات وخاصة الفوسفاتيديل ايثانول أمين يطرأ عليها أكسدة بوجود أيون النحاسيك وهناك عوامل رئيسية مرتبطة لها تأثير على أكسدة الدهون في غلاف حبيبة الدهن هي النحاس المرتبط إلى مكونات الغلاف والمولدة للأكسدة الذي يؤثر على قابلية الثبات التأكسدي للدهون في الحليب بالإضافة إلى الأحماض الدهنية غير المشبعة في الفوسفوليبيدات لغلاف حبيبة الدهن وهناك التوكوفيرولات والكاروتينويدات الذي توجد في غلاف حبيبة الدهن والذي تعمل كمواد مضادة للأكسدة بوجود الأيونات المعدنية وأنزيمات الغلاف.

**بروتينات الشرش:** الكيزين عامل قوي في منع الأكسدة بسبب الطبيعة المحبة للدهن بسبب تفاعلاته مع الليبيدات كما يرتبط بقوة مع النحاسيك مما يكون مضاد للأكسدة وخاصة عند زيادة تركيزة بينما بروتينات الشرش اقل تأثيراً كمضاد للأكسدة ومن البروتينات الأخرى هو اللاكتوفيرين الذي يرتبط مع الحديدك.

**السايتوكرومات:** وجودها في غلاف حبيبة دهن الحليب بتراكيز قليلة في الغلاف يلعب دوراً مهماً في مساعدة الأكسدة الذاتية لدهن الحليب.

**إنزيم اللاكتوبيروكسيديز:** يلعب دوراً مهماً كمولد للأكسدة الذاتية للدهن بوجود أيونات الحديدك المضافة أو الحديد الطبيعي. المعاملة الحرارية بدرجة 72 م لمدة 15 ثانية له تأثير قليل على أكسدة الدهن إلا أن درجة 80 م \ 15 ثانية له تأثير كبير في إيقاف أو منع الأكسدة الذاتية للدهن.

**إنزيم الزانثين اوكسيديز:** يلعب دوراً مهماً في تكوين البيروكسيدات في لبيدات غلاف حبيبة الدهن وفي الكلسيريدات الثلاثية لنواة حبيبة الدهن وهو مسؤول عن الأكسدة لتلقائية في دهن الحليب حيث يتكون بيروكسيد الهيدروجين من أكسدة المادة الذي يعمل عليها الإنزيم ومن المحتمل أن يحصل تداخل بين الإنزيم الطبيعي والموستر في الغلاف لحبيبة دهن الحليب مع اللاكتوبيروكسيديز أو النحاس من المصل لتكوين تأثير مولد للأكسدة وتركيز الأنزيم في الحليب هو 15 ملغم/لتر.

**النشاط المائي water activity:** يمكن تقليل الأكسدة في نشاط مائي 0,3، القيم المنخفضة من النشاط المائي يثبط الأكسدة لأن كميات قليلة من الماء غير قادرة أن تعمل كمولدات للأكسدة، ارتفاع قيمة النشاط المائي عن 0,3 يسهل من حركة مولدات الأكسدة بينما القيم المرتفعة جداً من النشاط المائي له تأثير على الأكسدة.

**الأس الهيدروجيني:** يمكن زيادة أكسدة الليبيدات من خلال خفض الأس الهيدروجيني عن القيمة المثلثى 3,8 بسبب التنافس بين أيون الهيدروجين والأيونات المعدنية للمواد الرابطة مما يسبب ذلك تحرير الأيون المعدني، السبب الأساسي هو تحويل في حالة النحاس المعدني إلى أيوني.



التجنيس: يقلل من التزنخ التأكسدي بسبب إعادة توزيع الليبيدات الحساسة ومولدات الأكسدة في غلاف حبيبة الدهن للتزنخ التحليلي.

الثايول: يمكن زيادة سرعة الأكسدة لليبيدات عن طريق تنشيط مجاميع الثايول والإنزيمات المعدنية.

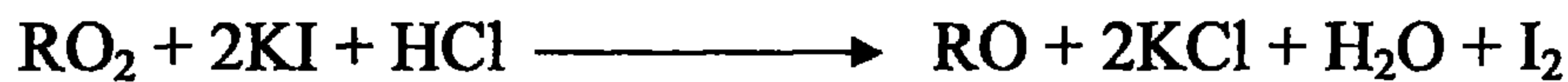
### مضادات الأكسدة Antioxidants

لمنع حدوث الأكسدة الذاتية في دهن الحليب يجب منع ارتباط الليبيدات مع بعض العناصر النادرة مثل الحديد والنحاس ومعظم المواد المضادة للأكسدة الطبيعية والاصطناعية الذي تحتوي على مجموعتين أو أكثر من الهيدروكسيل الفينولي من نوع أورثو أو بارا هيدروكسيل كما توجد مواد عضوية لمنع الأكسدة الذاتية في الليبيدات مثل حامض الستريك والفسفوريك وتأثيرها على الأيونات المعدنية أو منع العوامل المساعدة للمواد المضادة للأكسدة على هدم البيروكسيدات حيث أن تلك المواد لها القدرة على إعطاء فائدة مزدوجة في تأخير الأكسدة للأسراع من حدوث عملية الأكسدة ومن تلك المضادات للأكسدة هي بروبيل كاليث، 6-بالميتول-1-اسكوربيت إلا أن بروبيل كاليث أكثرها شيوعاً لمنع الأكسدة في دهن الحليب، أن استعمال المضادات للأكسدة الصناعية في منع أو إعاقة الأكسدة الذاتية في الليبيدات أو المنتجات الغنية بها إلا أن تلك المواد لا يسمح استعمالها في صناعات الألبان ومن تلك المركبات الحاوية مجاميع هيدروكسيل فينولية هي dihydroxy butylated hydroxy anisole (BHA), non gallic acid, quercetin, dihydroxy quinone, hydroxy quarectic acid (NHGA) هذه المركبات تحطم التفاعل المتسلسل في الأكسدة الذاتية بسبب حجز الجذور الحرة اللازمة لاستمرارية تكوين الهيدروبيروكسيدات كما أنها قد تعطي طعم غير مرغوب في المنتج ثم سهولة دمجها إلى المنتج وفعاليتها في الارتباط المختلفة حيث تكون NHGA فعالة في منع الأكسدة أو تطور الطعم المتأكسد في الحليب السائل إلا أنها تزيد من سرعة الأكسدة الذاتية في دهن الحليب كما أن التوكوفيرولات تكون فعالة في منع الأكسدة الذاتية التلقائية أو المحفزة بواسطة النحاس في الحليب السائل، أكثر المواد المضادة للأكسدة استعمالاً في صناعة الألبان هي doderyl gallate في الحليب الكامل المجفف بالرشاد أو ascorbyl palmitate في الزبد المخزون بدرجة حرارة منخفضة ثم sodium gentisate في الحليب الكامل المجمد أو propyl gallate quercetin في السمينة ومن مضادات الأكسدة الطبيعية في الحليب هي فيتامين C, E، كاروتين واللايبيز حيث أن بعض تلك

المواد تكون متخصصة في عملها وفعالة لنوع واحد من اللبيدات ومن طرق منع الأكسدة الأخرى هي التعبئة في عبوات بوجود غاز خامل وذلك عن طريق اخلاء العبوات من الأوكسجين.

طرق قياس الأكسدة: هناك طرق كيميائية مختلفة لقياس تأكسد اللبيدات ومن تلك الطرق هي:

1. استعمال حامض الثايوباربيتوريك: وهو يتفاعل مع اللبيدات المتأكسدة تحت الظروف المناسبة لتكوين صبغة حمراء وكثافة الصبغة الناتجة تتوقف على درجة الأكسدة لأن الصبغة الناتجة عن تفاعل malonic dialdehyde (CHO-CH<sub>2</sub>-CHO) مع المواد الناتجة عن الأكسدة للبيدات في الحليب وتقدر كميًا بطول موجي 532 نانوميتر - 540 نانوميتر.
2. اختبار بيروكسيد ثايوسيانات الحديدك: أساس الاختبار هو تحويل أيونات الحديدوز إلى حديدك بوجود ثايوسيانات الأمونيوم فإن مجاميع البيروكسيد الموجودة في الدهن هي التي تؤكسد أيونات الحديدوز إلى حديدك الذي تقاس لونها بطول موجي 500 - 510 نانوميتر.
3. اختبار كرايس: وهو اختبار وصفي يعتمد على تفاعل epihydrin aldehyde مع phloroglucinol لتكوين لون وردي، حيث أن epihydrin aldehyde هو إحدى نواتج الأكسدة الذاتية للبيدات.
4. اختبار البيروكسيدات: تتم أكسدة اللبيدات بواسطة إضافة أوكسجين إلى الأحماض الدهنية غير المشبعة الذي يمكن الكشف عنها بواسطة قابليتها لتحرير الأيودين من محلول حامضي لايوديد البوتاسيوم.



يمكن الكشف عن اليود المتحرر بإضافة النشأ مما يؤدي ذلك إلى تكوين لون أزرق الذي يقدر كميًا أو لونيًا حيث أن اثنان من الإلكترونات تجهز بواسطة الأيوديد لتختزل مول واحد من البيروكسيد وقيمة البيروكسيد يعبر عنها ملي مكافئ لكل كيلو غرام أو ملي مول لكل كغم دهن.

ملي مول = ملي مكافئ \ 2.

5. امتصاص الأشعة فوق البنفسجية: الاواصر المزدوجة المرتبطة الناتجة عن الأكسدة الذاتية للحمض الدهنية غير المشبعة يمكن ملاحظتها في المنطقة فوق البنفسجية بطول موجي 233 نانومتر وهناك طرق مختلفة لقياس مدى ودرجة الأكسدة الذاتية في اللبيدات ومنتجات الالبان الغنية بها حيث يحصل تطور الطعم غير المرغوب المميز بدرجة منخفضة من الأكسدة مثل طرق قياس الانخفاض في درجة عدم التشبع (الرقم اليودي) او الزيادة في الاواصر المزدوجة المرتبطة نتيجة التفاعل، بعض طرق القياس تعبر عن درجة التلف الاوكسيدي بشكل هيدروبيروكسيدات لكل وحدة وزن من الدهون.
6. استهلاك الاوكسجين: تفاعل الاوكسجين مع اللبيدات يسمح لقياس اكسدة اللبيدات بواسطة استعمال قطب اوكسجين بواسطة Sensing.
7. قياس الفوتونات: اكسدة اللبيدات يبعث فوتونات عند التحليل لجذور peroxy, dioxentane ثم حساب الفوتونات الناتجة باستعمال جهاز خاص لقياس الفوتونات يعرف photomultiply.
8. فترة التحفيز: قياسية ثبات اللبيدات للأكسدة يعتمد على تركيز المواد المضادة للأكسدة الطبيعية والمواد المؤكسدة بعد فترة من الثبات.

**ثانيا: تزنج اللبيدات (التحليل المائي للدهن):** يعتبر التحلل المائي للدهن من المشاكل المهمة في صناعات الالبان لان التحلل المائي للدهن ناتج عن تحليل او تحطيم دهن الحليب الى احماض دهنية حرة وكليسيريدات احادية وثنائية، تعزى الاحماض الدهنية الحرة الى الطعم في الحليب ومنتجاته عندما توجد بتركيز مرتفع فأنها تعطي طعم زنخ يعرف بالطعم المر أو البيوتريكي أو الصابوني غير المرغوب اما وجودها بتركيز منخفض ليعطي الطعم المميز المرغوب، هناك تباين في مدى قابلية دهن الحليب او حساسيته لتحليل الدهن مائيا ويمكن حدوثه في الحليب الطازج بواسطة التحريك، التحليل المائي للدهن يحدث بفعل انزيم اللايباز وهناك نوعين من انزيم اللايباز الذي تسبب التزنج في دهن الحليب هي الانزيمات الموجودة طبيعيا في الحليب او الانزيمات من اصل بكتيري ناتجة عن تلوث الحليب ميكروبيولوجيا، تحليل الدهن مائيا بفعل نشاط انزيم اللايباز يعرف تزنج تحليلي وبما انه يحدث بفعل انزيم اللايباز يعبر عنه lipolysis الذي يحدث بدرجة حرارة منخفضة مثل درجة انجماد الماء ومن العوامل المساعدة في التحليل المائي هي التحريك، التجنيس ثم تدفئة وتبريد، يمكن حدوث تزنج تحليلي في دهن الحليب نتيجة تلوث بالاحياء المجهرية خلال عمليات الحلب، النقل، الخزن، الضغ والتصنيع، هناك بعض انواع العفن الذي تنمو على سطح الزبد والذي

تسبب نوع آخر من التزنخ يعرف تزنخ كيتوني وهو ناتج عن تحطيم الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة الى كيتونات من نوع  $C_5H_{11}COCH_3$ ,  $C_5H_{19}COCH_3$  الذي تعطي طعم حاد غير مرغوب ومن نتائج التحليل المائي لدهن الحليب هي انخفاض محتوى الكلسيريدات الثلاثية، يقل امتصاص اليود، تزداد الكثافة ومعامل الانكسار، يزداد امتصاص محلول هيدروكسيد البوتاسيوم وتزداد كمية الاحماض الدهنية الذائبة والطيارة.

### أنواع التزنخ

1. تزنخ تحليلي: تحلل دهن الحليب بواسطة انزيم اللايبو الى احماض دهنية حرة، كلسيريدات احادية وثنائية ثم كلسيرول، فأن تحرير الاحماض الدهنية الحرة يسبب طعم يعرف بالتزنخ التحليلي ومن العوامل المؤثرة هي الاحياء المجهرية الذي تفرز انزيم اللايبوز ويمكن ان يحدث بدرجات حرارة منخفضة مثل درجة انجماد الماء، عند تبريد الحليب بدرجة 5م وخن بهذه الدرجة، فأن التحليل المائي للدهن يقل بينما تسخين القشطة الخام لغاية 68م لفترة قصيرة يتبع ذلك تحليل مائي للدهن.

2. تزنخ اوكسيدي: الاحماض الدهنية غير المشبعة تكون مركز تفاعلات تاكسدية مما تسبب انتاج طعم زيتي، معدني، شحمي وهي طعم ناتجة بسبب الاكسدة، حيث ان الاصرة المزدوجة في الاحماض الدهنية غير المشبعة هي المركز لتلك التفاعلات لان الدهن سريع لامتصاص الاوكسجين مما ينتج بيروكسيد الذي عندما يتحلل يعطي الديهايدات وكحولات وهذه الالديهايدات تعطي كيتونات هيدروكسيلية.

الطعم والرائحة الناتجة بسبب الطعم المتأكسد تكون بسبب بعض مركبات البيروكسيد أو منتجاته المتحللة مثل  $epi\text{hydrin aldehyde}$  هذا المركب يتفاعل مع  $phloroglucinol$  في اختبار كرايس للدهن المتأكسد حيث يعتقد بأن هذه المادة مكونة من حامض اللينوليك طبقا للتفاعل التالي.

3. تزنخ كينوني: هناك بعض الاعفان الذي تنمو على سطح الزبد الذي تسبب تزنخ يعرف بالتزنخ الكيتوني الناتج عن تحطيم الاحماض الدهنية المنخفضة الى كيتونات  $C_6H_{11}-CO-CH_3$   $H_{19}CO-CH_3$  الذي تعطي رائحة قوية.

## انواع التحليل المائي للبيدات

أ) التحليل المائي التلقائي Spontaneous lipolysis: يحتوي الحليب الطازج امفروز من الضرع على 0,5 ميكرومول احمض دهنية حرقةامل وهذه الاحماض الدهنية ناتجة عن تخليق غير كامل للدهن وهو ذلك التحليل المائي لدهن الحليب الذي يحدث طبيعيا في بعض انواع الحليب عندما يبرد الى درجة حرارة اقل من 15م حالا بعد عملية الحلب حيث تكون سرعة التحليل مرتفعة في البداية وتحصل زيادة ناتجة عن التحفيز أو تلقائية ومن العوامل المهمة المسؤولة عن التباين هي:

1. مرحلة الحلب: هناك تباين في انتاج الحليب المتحلل تلقائيا حيث يختلف من حيوان لآخر ضمن القطيع نفسه ومن حيوان لآخر ضمن السلالة ومراحل مختلفة من الحلب ومن يوم لآخر في حليب نفس الحيوان ومن حلبة لآخرى، تعتبر مرحلة الحلب من العوامل المهمة لهذا لتباين لنفس الحيوان، فإن الحليب من أي حيوان يكون حساس بأي مرحلة حيث يزداد التحليل التلقائي في نهاية مرحلة الحل.
2. العلف ومستوى التغذية: كمية ونوعية العلف لها تأثير علة قابلية الحيوان لانتاج هذا النوع من الحليب التلقائي، الحليب من معظم الحيوانات في مستوى منخفض من التغذية يكون حساس للتحليل التلقائي وخاصة عندما تكون في نهاية مرحلة الحلب، تناول علف جاف وخاصة العلف مرتفع الكربوهيدرات في فصل الشتاء ينتج حليب حساس أكثر من العلف الاخضر في الصيف، دعم الغذاء بالدهن لزيادة دهن الحليب يزيد من التحليل التلقائي كما ان زيت فول الصويا، عباد الشمس تسبب تحليل تلقائي الا ان دعم الغذاء بواسطة زيت العصفير يقلل من التزنج التلقائي يسبي ارتفاع محتوى الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة.
3. فصل السنة: هناك تباينات فصلية للتحليل المائي التلقائي لدهن الحليب وخاصة خلال الاشهر الباردة من السنة وتأثيرها على نهاية مرحلة الحلب ورداءة نوعية العلف مما تنتج حليب حساس لتحلل الدهن.
4. انتاج الحليب: الحيوانات ذات الانتاج المنخفض من الحليب أكثر حساسية للتحليل التلقائي من مرتفعة الانتاجية وتأثير مستوى الانتاج له علاقة مع التغذية الرديئة او تقدم مرحلة الحلب وحليب امساء أكثر حساسية من حليب الصباح بسبب قصر فترة الحلب امسائي الذي يكون منخفض انتاج الحليب.

5. مرض التهاب الضرع: يسبب تحليل تلقائي حيث يزداد التحليل التلقائي مع زيادة عدد الخلايا لبكتيرية وهو ناتج عن التلوث الميكروبي وهو يحدث بفعل انزيم اللايباز الطبيعي في الحليب من الاحياء المجهرية.
6. ماكنة الحلب: استعمال مكائن الحلب الاوتوماتيكية تزيد من تزنج الحليب بسبب تكوين رغوة نتيجة تحريك الحليب في الانابيب ودجة مع الهواء مما يعجل من عملية التزنج.
7. الهرمونات: التوازن الهرموني له تأثير على حساسية الحليب للتحليل التلقائي، فالحيوانات التي تتناول استروجين تنتج حليب تلقائي التزنج<sup>11</sup>.
8. التداول والخزن: تحت ظروف التداول الصحيح والخزن السليم تحصل زيادة قليلة في محتوى الاحماض الدهنية الحرة في الحليب.

(ب) التحليل أو التزنج المحفز: وهو ناتج عن نشاط انزيم اللايباز بفعل وسائل فيزيائية وكيميائية وهو التزنج الناتج عن وسائل كيميائية وفيزيائية وهناك العديد من العوامل الرئيسية المسؤولة عن تحفيز التزنج في الحليب هي:

1. التحريك وتكوين الرغوة: يمكن زيادة نشاط انزيم اللايباز في الحليب الخام بواسطة التحريك المستمر لان التحريك يسبب تحطيم غلاف حبيبة الدهن مما يجعل الكلسيريدات الثلاثية اكثر حساسية الى نشاط انزيم اللايباز، دمج الهواء والضخ وتكوين رغوة من العوامل الاساسية لتلف وتحطيم حبيبات الدهن ثم تنشيط انزيم اللايباز، التحليل المائي للدهن يعتمد على طريقة التحريك، محتوى الدهن، صلابة الدهن، الضخ، درجة الحرارة، مدة التحريك، درجة التحريك، كمية انزيم اللايباز، طبيعة غلاف حبيبة الدهن، عمر الحليب، درجة حرارة الحليب السابقة لها تأثير على نشاط انزيم اللايباز، مدى وطبيعة تلف حبيبات الدهن خلال التحريك حيث يقدر مدى التلف بواسطة معرفة كمية الدهن الحر في الحليب كما ان التحريك له تأثير على اعادة توزيع الانزيم بين الحليب الفرز والقشطة. تحريك الحليب بدرجة حرارة من 5 - 10م أو 37م ناتج عن زيادة نشاط انزيم اللايباز المرتبط مع القشطة.

2. تجنيس الحليب الخام: تجنيس الحليب الخام او القشطة يكون محفز قوي لنشاط انزيم اللايباز الذي يجعل الحليب زنخ خلال خمسة دقائق من عملية التجنيس حيث هناك علاقة بين نشاط الانزيم والضغط ودرجة الحرارة لأن التجنيس يزيد من المساحة السطحية للحبيبات الدهنية لدهن الحليب مما يفسح المجال امام نشاط انزيم اللايباز،

- سرعة تزنخ الحليب الخام تزداد مع عدد مرات ودرجة حرارة التجنيس، خلط حليب مجنس مع الحليب الخام يزيد من نشاط انزيم اللايباز مما يسرع من تزنخ الحليب الخام.
3. درجة الحرارة: تعريض الحليب الخام الى تغيرات بدرجة حرارة يزيد من سرعة تزنخ الحليب حيث ان درجة الحرارة المثلى لنشاط انزيم اللايباز بين 37-40م يكن تحفيز الانزيم بواسطة تبريد الحليب الى درجة اقل من 5م ومن ثم تدفئته الى درجة 25-35م ثم اعادة التبريد الى درجة حرارة اقل من 10م او مزج الحليب المبستر مع الحليب الخام. تبريد الحليب الى درجة اقل من 5م والتدفئة الى 25-35م ثم اعادة التبريد الى اقل من 10م تنشط الانزيم.
4. الانجماد: انجماد ثم انصهار الحليب يؤدي الى خض الدهن مما يحفز انزيم اللايباز لتحليل الدهن مائياً، الانجماد البطيء واعادة الانجماد -الانصهار فعال في تحلل الدهن الا ان درجة التحلل اقل من المحفز بواسطة التحريك المتوسط وانجماد الحليب في الحقل من مصادر التنشيط.

#### تأثير تحلل الدهن مائياً

- أ. عيوب الطعم: هناك علاقة بين الطعم ومحتوى الاحماض الدهنية الحرة في الحليب لأن الاحماض الدهنية الحرة مسؤولة عن الطعم الزنخ في الحليب وقيم الاحماض الدهنية الحرة من 1 الى 2,74 ملي مكافئ/100غم دهن او 0,7 الى 2 ملي مكافئ/لتر وسبب التباين هو التباين في طريقة العمل المستعملة والقابلية الفردية للكشف عن الطعم وسبب الطعم الزنخ هو الاحماض الدهنية طويلة السلسلة من كربون 4 الى 12 بينما سبب الطعم المر هو الكلسيريدات وقد يعزى الى الاحماض الدهنية طويلة السلسلة من 14 الى 18 ذرة كربون.
- ب. عيوب تكنولوجية: خض الحليب من العوامل الاساسية للطعم الزنخ حيث يحصل فقد الدهن في الحليب الخض خلال عملية الخض لان تحريك او خض الحليب بدرجة حرارة دافئة يسبب ارتفاع فقد الدهن بسبب التجنيس الجزئي لدهن الحليب ويحصل تحلل الدهن في الحليب بسبب اختزال الشد السطحي وعمليات التصنيع كالبسترة والتجنيس تزيد من التزنخ وتقلل من الشد السطحي مما تكون رغوة.
- ج. انتاج الطعم المرغوب: يلعب تحلل الدهن دوراً مهماً في انتاج الطعم المميز في الحليب وخاصة في المنتجات المنضجة مثل الجبن الذي ينضج بواسطة بكتريا البادئ.

## انزيم اللايبيز في الحليب

هناك نوعين من انزيمات اللايبيز في الحليب هي من اصل ميكروبي او توجد طبيعيا في الحليب فالحليب يحتوي انزيمات لايبيز لها القدرة على تحليل الكلسيريدات الثلاثية مما تنتج طعم زنخ، فأن وجود انزيم اللايبيز في الحليب يزيد من حموضة الدهن بعد الخفق، الخض، التجنيس والرج، المعاملات الحرارية كالتبريد والتدفئة للحليب أو تحدث تطورات في الطعم خلال عملية الحلب والتصنيع مثل اخزن المبرد وعملية الضخ حيث يوجد انزيم اللايبيز في معقد الدهن - البروتين او يوجد في البلازما، الحليب الفرز plasma lipase او الغلاف membrane lipase وتعرف بنظام اللايبيز lipase system فالانزيم الموجود في الحليب الفرز يرتبط لدرجة ما الى معقد الكيزين حيث ان الارتباط الى الكيزينات لا علاقة له مع الفوسفات الغروية لأن التركيب الحبيبي الكامل ليست اساسي لارتباط انزيم اللايبيز مع الكيزين وهو يوجد في الحليب بحالة توازن بين الكيزين الذائب والحبيبي، لذلك فإن النشاط بتأثر بواسطة حالة التوازن، ارتباط الانزيم الى الكيزين يزيد من قابلية ثبات الانزيم كما ان اللايبيز الاخر يرتبط مع الخلايا لذلك يمكن الحصول عليه من وحل لفراز حيث يعرف اللايبيز المرتبط بالخلايا ويختلف كليا عن الانزيمات المرتبطة بالكيزين كما يوجد على سطح غلاف حبيبة الدهن في الحليب وهو يوجد بتركيز منخفض جدا في الحليب الاعتيادي وبتركيز مرتفع نسبيا في الحليب المتزنخ تلقائيا يعرف لايبيز الغلاف، بعض البكتريا المحبة للبرودة تنتج انزيمات اللايبيز وهي السبب الرئيسي لمشاكل الطعم في الحليب المخزون، تلك الانزيمات تنتج بفعل البكتريا المحبة للبرودة وتكون مسؤولة عن التزنخ التحليلي في الحليب ومنتجاته ومن البكتريا المسؤولة عن هذه الانزيمات هي Acineto bacter spp. , Pseudomonas, Fluorescens, Bacillus, Achromo bacter, Aeromonas, Alcaligenes, Flavo bacterium, Moraxe Ila, Micrococcus, Psychrotropic وهي انزيمات الذي تكون مقاومة لدرجات الحرارة المنخفضة.

تخصص انزيم اللايبيز: هناك اربع تخصصات لانزيم اللايبيز لتحليل الدهن مائيا هي:

1. تخصص بين الكلسيريدات وهي تخصص داخلي.
2. تخصص بين الاحماض الدهنية المختلفة في نفس الموقع من الكلسيريدات سواء كانت موقع اول او ثالث ويعرف تخصص خارجي.
3. تخصص موقعي وهو متخصص للموقع الثاني من الكلسيريدات الثلاثية.



4. تخصص نوعي أو معين وهو يستعمل للتمييز بين الموقع الاول أو الثالث عندما تشغل نفس الحامض الدهني، وانزيم اللايبيز في وحل الفراز يكون متخصص للكليسريدات الثلاثية الحاوية احماض دهنية قصيرة السلسلة.

### العوامل المؤثرة على نشاط انزيم اللايبيز

1. الظروف الفيزيوكيميائية في الحليب مثل الاس الهيدروجيني والتركيب الايوني.
2. ارتباط الانزيم مع حبيبات الكيزين يؤدي الى تقليل تركيز الانزيم الحر.
3. غلاف حبيبة الدهن الذي يحمي الكليسريدات الثلاثية من نشاط انزيم اللايبيز بفعل التجنيس الذي يحرق الانزيم وبفكك الغلاف مما يزيد من التحلل المائي للدهن.
4. وجود مثبطات بكميات مختلفة مثل البروتينات ذات وزن جزيئي منخفض مثل البروتيوز - ببتون -3 أو البيومين المصل.
5. درجة الحرارة لها تأثير على تقسيم الانزيم بين حبيبات الدهن والبلازما.
6. عدم ثبات الانزيم وفقد نشاطه يعرقل من تحليل الدهن في الحليب وتزداد قابلية عدم الثبات مع ارتفاع درجة الحرارة مع انخفاض الاس الهيدروجيني ويصبح اكثر ثبات عندما يرتبط مع حبيبة الكيزين.

### العوامل المثبطة للانزيم

1. المثبطات الحرارية: المعاملات الحرارية من العوامل الرئيسية لتثبيط نشاط الانزيم في الحليب فالعلاقة بين الوقت ودرجة الحرارة من العوامل الاساسية لتثبيط كامل وهناك عوامل اخرى ترتبط مع المعاملات الحرارية تثبط الانزيم هي حساسية طريقة التقدير، طول فترة الحضان، وجود وتركيز الدهن، المواد الصلبة اللاذهنية، وقت التسخين، نوع وظروف دهن الحليب، تسخين الحليب الى درجة حرارة 80م\20 ثانية تحطم كل الانزيمات في الحليب الاعتيادي الا ان التسخين بدرجة 68م، فأن الانزيم يستعيد نشاطه بعد 3 ساعات بدرجة حرارة تحت 60م بينما تدفئة الحليب البارد الى درجة 29-30م ثم اعادة التبريد الى درجة تصلب الدهن تسبب تزنج الحليب خلال 24 ساعة، يمكن تسخين الحليب الى درجة حرارة 30م او اقل تقلل من درجة نشاط الانزيم، تجميد الحليب ثم انصهاره الى درجة 4م يسبب زيادة في التحليل المائي للدهن مقارنة الى الحليب المخزون بدرجة 4م، اعلى نشاط للانزيم بدرجة حرارة بين 40 الى 50م وهي الدرجة المثلى لنشاط الانزيم.

2. التحريك: تحريك الحليب بزيد من سرعة تحليل الدهن في الحليب ومن طرق التحريك الأخرى تزييد من نشاط انزيم اللايبيز في الحليب هي الاهتزاز، الخض، الضخ، الخفق كما ان تكوين الرغوة بسبب التحريك يحفز تحليل الدهن مائيا بسبب زيادة المساحة السطحية ثم دنثرة مواد الغلاف.
3. التجنيس: تجنيس الحليب الخام يحصل تزنج الحليب خلال الخزن لفترة قصيرة جدا كما ان طول وقت التجنيس والضغط المستعمل من العوامل المؤثرة على نشاط اللايبيز لان تجنيس الحليب يسبب تحطيم الحبيبات الدهنية وزيادة المساحة السطحية الذي تزييد من تعرض الدهن لنشاط الانزيم.
4. المثبطات الكيميائية: المعادن الثقيلة لها تأثير عكسي على نشاط اللايبيز مثل الحديد، النحاس، الكوبالت، النيكل، الكروميوم، المغنيسيوم والمغنيز، معاملة الحليب الفرز الخام مع 4-20 جزء بالمليون من النحاس لمدة 15 دقيقة بدرجة حرارة الغرفة يسبب فقد 7-17% من نشاط الانزيم اما 5 جزء بالمليون بدرجة 37م لمدة ساعة واحدة ناتج عن فقد 99%، كلوريد الصوديوم يثبط الانزيم، 0,6 مولار محلول فوسفات، كلوريد، سيانيد البوتاسيوم، كبريتات المغنيز وكلوريد المغنيسيوم الذي تعيق نشاط اللايبيز ومن العوامل الأخرى هي بيروكسيد الهيدروجين، السيفالين، ثاني كرومات البوتاسيوم، بنسلين، تتراميسين وستربتومايسين ثم الفورمالديهايد، وجود كميات قليلة من كلوريد الكالسيوم الذي تعجل من نشاط الانزيم كما ان وجود هرمون بيتوسين Diethyl stibosterol . pitocin يزييد من نشاط اللايبيز كما ان وجود بروتينات الشرش تحفز نشاط اللايبيز.
5. الاس هيدروجيني: الاس هيدروجيني الامثل لنشاط انزيم اللايبيز هو ما بين 7 الى 8 وان الزيادة في الاس هيدروجيني للحليب له تأثير على نشاط الانزيم، فأن الاس هيدروجيني 5 يسبب تحطيم كامل للانزيم ويكون فعال في اس هيدروجيني اقل من 4,7 ويفقد نشاطه في اس هيدروجيني 2,7 في الدهن.
6. الضوء والاشعة المتأينة: انزيات اللايبيز حساسة جدا للضوء لذلك يحصل تحطيم 4% من نشاط انزيم اللايبيز عندما يتعرض الحليب لاشعة الشمس صيفا لمدة 10 دقيقة من نشاط انزيم اللايبيز عندما يتعرض الحليب لاشعة الشمس بمقدار 6.6x 10<sup>4</sup> راد مما تسبب تحطيم 70% من نشاط الانزيم.

## غلاف حبيبة دهن الحليب Milk Fat Globule membrane

اللبيدات لا تذوب في الماء ويوجد الشد السطحي بين الحالات عندما اللبيدات تكون مستحلبة في الماء ويكون الشد كبير جدا وتكون مساحة الشد السطحي كبيره جدا بسبب الشد الداخلي حيث ان حالات الدهن والماء تكون مندمجة او منفصلة الاندماج لا يكون طبقة قشقة بسبب منعها بواسطة استعمال مواد الاستحلاب أي المواد الفعالة سطحيا الذي تكون غشاء حول كل حبيبة دهن وتقليل الشد السطحي وفي حالة الحليب غير المعامل فإن غشاء الاستحلاب أكثر تعقيدا من المستحلب الصناعي وهو ما يشار له بغلاف حبيبة الدهن في الحليب فإن الاستحلاب يساعد على ثبات الغلاف الذي يحيط بحبيبات الدهن في الحليب حيث يكون مكثف من البيومين ومتجمع على الحد الفاصل بين الدهن والبلازما أي ان مستحلب حبيبة الدهن يتص بروتين المصل ويمكن التعرف على طبيعة مواد الغلاف الا ان المشكلة الرئيسية هي تلوث مكونات الغلاف بواسطة مكونات الحليب الفرز، تتولد حبيبات دهن الحليب في الشبكة الاندوبلازمية للخلايا الطلائية اللبنية الا ان عملية تكوين حبيبات الدهن غير معروفة بالضبط الا ان هناك اشارة بأن الاوعية الحاوية كلسيـريدات ثلاثيه مع قطيرات دهنية في داخل الخلايا حيث تنتقل الى منطقة apical من الخلايا الذي فيها فرزت الى alveolar lumen ثم تتحرر من الخلايا بواسطة تغليفها بواسطة اغلفة الاوعية الافرازية، الحبيبات الدهنية الصغيرة تنتقل الى منطقة القاعدة basal في الخلايا الافرازية الى منطقة القمة apical، لاتزال بعض نقاط الغموض حول كيفية نقل حبيبات الدهن عند تحريرها من الخلايا ويحصل احاطة الحبيبات الدهنية بواسطة غلاف مشتق من غلاق البلازما حيث يوجد الدهن في الحليب بشكل حبيبات كروية صغيرة تتراوح في قطرها من اقل من 0,1 - 2,2 ميكرومول، معظم حبيبات الدهن تكون موجودة بقطر 1-8 ميكرومول حيث ان توزيع الحبيبات الدهنية يقسم الى:

1. حبيبات صغيرة تتألف من 8% من عدد الحبيبات الا انها تشكل نسبة قليلة جدا من دهن الحليب.
2. حبيبات متوسطة الحجم تعرف بالحبيبات الرئيسية والذي تشكل حوالي 90% من الدهن الكلي.
3. حبيبات كبيرة الحجم وهي تشكل 2% من الدهن، الحبيبات الدهنية الكبيرة ناتجة عن تماسك وتلاصق الحبيبات الدهنية بعد خروجها من الخلايا الافرازية ويمكن التعبير عن معدل حجم الحبيبات الدهنية كالآتي:

المجموع الكلي لعدد الحبيبات لوحدة الحجم × مكعب القطر

معدل الحجم =

المجموع الكلي لعدد الحبيبات لوحدة الحجم × مربع القطر

ومعدل الحجم يتراوح من 2-5 ميكروميتر والمساحة السطحية لحبيبة الدهن =  $6 \times$  حجم الدهن / معدل الحجم وهي تتراوح من 5-11 م<sup>2</sup>/غم حليب وهناك تباين بين محتوى الدهن ومعدل حجم الحبيبات الدهنية الذي يختلف بين الأبقار من نفس السلالة وتقدر بروتينات ولبيدات غلاف حبيبة الدهن حوالي 90% من الوزن الجاف للغلاف إلا أن هناك تباين كبير بين نسبة البروتين إلى الدهن، هذا لتباين بسبب بعض العوامل مثل السلالات، تباينات فصلية، مرحلة الحلب، العمر، معادلة الحليب، عمليات التصنيع المختلفة ويعتبر الدهن من أكثر المكونات الأخرى في الغلاف وتقدر الكلسيريدات الثلاثية معظم اللبيدات التي تلتصق إلى الغلاف ومن مكونات الغلاف هي الدهون المتعادلة، الفوسفوليبيدات، الكلايكوليبيدات مع الكربوهيدرات الذي ترتبط إلى البروتين والدهن ومن الكربوهيدرات الموجودة في ارتباط مع اللبيدات والبروتينات هي حامض السياليك، الكلوكون، الكالاكتوز، المانوز، الفيكوز، نتروجين - خلاص الكلوكون أمين أو الكالاكتوز أمين بالإضافة إلى وجود كميات قليلة من حامض اليورونيك، الهيبارين مع السايكروكرومات بشكل فسفور - 420 أو فسفور - 5 كما توجد كميات قليلة جدا من RNA وبعض العناصر المعدنية كالحديد، النحاس، النيكل، المغنيسيوم، الكالسيوم، الكوبالت والبوليبيد. وتقدر اللبيدات المتعادلة أكثر من 27% من اللبيدات الكلية في الغلاف وتعتبر الكلسيريدات الثلاثية هي الأكثر شيوعا من اللبيدات الأخرى وتقدر من 52 - 65% من اللبيدات الكلية، من المحتمل أن تكون نسبة من الكلسيريدات الثلاثية تقتص من نوية الحبيبة إلى السطح الداخلي لغلاف حبيبة الدهن وهذه تعرف الكلسيريدات الثلاثية عالية درجة الانصهار ثم وجوج ستيرولات في الغلاف تتضمن كولسترول حر وموستر ثم اللانوستيرول ولانوستيرول ثنائي الهيدروكسيل كما توجد أحماض دهنية حرة وهيدروكربونات تتضمن بيتا - كاروتين، سكوالين، الفوسفوليبيدات الرئيسية في غلاف حبيبة الدهن هي سفنجوميلايين، فوسفاتيديل كولين مع إيثانول أمين وسيرين ثم اينوسيتول مع مشتقات لايزوفوسفاتيديات، وتشكل الفوسفوليبيدات من 50-60% من الفوسفوليبيدات الكلية في الحليب وحوالي 5% من اللبيدات الكلية، هناك بعض الأنزيمات الذي ترتبط إلى غلاف حبيبة دهن الحليب وذات نشاط مرتفع مثل 5-نيوكلوتايد،

فوسفاتيز قلوي وحامضي ثم زانثين اوكسيديز وبصورة عامة فأن دهن غلاف حبيبة الدهن يتضمن 1-2% من دهن الحليب الكلي، غلاف حبيبة الدهن يلعب دوراً مهماً في نوعية الحليب المفروز فأن تركيب وصفات غلاف حبيبة الدهن يلعب دوراً مهماً في ثبات الدهن في الحليب، هناك عدد من العمليات التصنيعية المستعملة في صناعات الالبان تستطيع ان تؤثر على غلاف حبيبة الدهن الذي تجعل الغلاف يتغير كلياً عن الغلاف الحقيقي والتغيرات تحدث بواسطة التبريد، التسخين، التحريك والتجنيس الذي لها تأثير على تحرير بعض مكونات الغلاف مما يسبب تغير في تركيب الغلاف لان بعض البروتينات في الغلاف تكون حساسة للذئرة الحرارية كما ان حبيبات الدهن تفرز  $H_2S$  عند التسخين كما يحصل ترسيب بروتينات المصل وفوسفات الكالسيوم، المعاملة الحرارية بدرجة 80م لمدة 15 ثانية تسبب نقل النحاس من البلازما الى الحبيبات الدهنية كما تسبب تغير في طاقة زيتا، المعاملة الحرارية تسبب انخفاض في قابلية التماسك كما يحصل امتصاص مواد جديدة مع فقد في مكونات الغلاف لاصلية بسبب ملامسة الفقاعات الهوائية او زيادة المساحة السطحية للدهن حيث ان المواد الممتصة تتالف من بروتينات البلازما، تركيب وكمية المادة الممتصة على سطح حبيبة الدهن يعتمد على مكونات غلاف حبيبة الدهن، درجة التحريك، درجة الحرارة، نسبة الدهن الى البروتين ثم درجة حرارة وضغط التجنيس، فالصفات الفيزيائية والكيميائية لحبيبات الدهن تعتمد على حجم الحبيبات وغلاف حبيبة الدهن، وجود وتكوين بلورات دهنية ثم الظروف الخارجية مثل التحريك، التجنيس، الخفق، قابلية ثبات حبيبات الدهن ثم تكوين طبقة القشطة ويتغير حجم الحبيبات مع المعاملات الحرارية

**عزل غلاف حبيبة الدهن:** هناك عدة طرق متوفرة لفصل او عزل كل او جزء من الغشاء أو الغلاف وتتضمن الخطوة الاولى هي عزل او فرز القشطة عن الحليب بواسطة الطرد المركزي عالي السرعة الذي يسبب بعض التلف او بواسطة الجاذبية الارضية، حيث يتم غسل القشطة من 3 - 6 مرات مع الماء او محلول منظم مخفف بواسطة التخفيف والفرز بالجاذبية، الاملاح الذائبة والجزيئات الصغيرة الاخرى يمكن فقدها الى المصل والتلف الميكانيكي يسبب ازالة تلك الجزيئات من الطبقات الخارجية المرتبطة ويمكن ان يسبب التجنيس وامتصاص مكونات المصل حيث يحصل فقد كميات قليلة خلال كل دورة غسيل، القشطة المغسولة يتم عدم ثباتها بواسطة الخض او الانجماد ثم يتم صهر الدهن وخاصة الكلسيريدات الثلاثية ويفصل عن مواد الغلاف والطرد المركزي ومعاملة القشطة المغسولة مع مواد فعالة سطحياً.

التركيب الكيميائي الاجمالي لغلاف حبيبة الدهن: يمكن انتاج 0,5-1,5 غم من مواد غلاف حبيبة الدهن 100 غم دهن وهناك تباين مع تاريخ درجة الحرارة، تقنية الغسل، التعتيق، التحريك والنقل، التركيب الكيميائي الاجمالي لمكونات الغلاف في حليب الابقار معروف ومثبت علميا (جدول - 47).

جدول (47) التركيب الكيميائي الاجمالي لغلاف حبيبة الدهن في الحليب

المكون	ملغم 100\ عم حبيبة	ملغم 1 م <sup>2</sup> سطح حبيبة	% من الغلاف الكلي
بروتين	900	4,5	41
فوسفوليبيد	600	3	27
سيربروسيدات	80	0,4	3
كولسترول	40	0,2	2
كلسيريدات متعادلة	300	1,5	13
ماء	280	1.4	13
كلي	2200	11	100

ومن خلال الدراسات التي اجراها العديد من الباحثين يمكن تحديد التركيب الكيميائي الاجمالي لمكونات غلاف حبيبة الدهن (جدول - 48) تشكل البروتينات والليبيدات اكثر من 90% من الوزن الجاف من مواد الغلاف وهناك تباين واسع في تلك القيم بسبب التباين في طرق التحضير او بسبب التباين في السلالت وفصول السنة ومرحلة الحلب ومعاملة الحلب ويحتوي غلاف حبيبة الدهن من انسجة الكبد كميات قليلة جدا من الكلسيريدات الثلاثية وتظهر الفوسفوليبيدات والكلايكوليبيدات اكثر ثبات في الكمية لكل وحدة بروتين والكربوهيدرات الموجودة في الليبيدات السكرية حامض السياليك وخاصة N-acetylneuraminic acid N-acetylgalactosamine galactose, glucose وتتضمن الكربوهيدرات المرتبطة مع البروتين تلك الموجودة في الليبيدات السكرية وهي N-acetylglucosamine, mannose fucose كما تحتوي احماض اليورونيك في مواد غلاف حبيبة دهن حليب الابقار كما يوجد hyaluronic acid, chondroitin sulphate, heparin sulphate كمكونات حامض اليورونيك الذي يوجد في غلاف حبيبة دهن حليب الانسان بتركيز 10 اضعافه في حليب الابقار كما يحتوي الغلاف على الكروموسومات بشكل b, P420, RNA وخالي من DNA في غلاف

الابقار والانسان والفاار بالاضافة الى وجود النحاس، الحديد، الكبريت، المنغنيز، المنغنيسيوم، الموليبيدوم، الكالسيوم، الصوديوم، البوتاسيوم والزنك.

### مكونات غلاف حبيبة دهن الحليب

1. بروتين غلاف حبيبة الدهن: طبقا للطرق التحليلية المطبقة، فإن الغلاف قد يحتوي او لا يحتوي بروتينات الحليب الفرز مثل الكيزينات وبروتينات الشرش، فإن حصل تلف للغلاف قبل الفصل او العزل، فإنه يحتوي كمية ملحوظة من تلك

### جدول (48) التركيب الكيماوي الاجمالي لغلاف حبيبة دهن حليب الابقار

الكمية	الصف
25-60 %	البروتين
0,5 – 1,2 ملغم \ ملغم بروتين	الليبيدات الكلية
0,13 – 0,34	الفوسفوليبيدات
34 % من الفوسفوليبيدات الكلية	فوسفاتيديل كولين
28 % من الفوسفوليبيدات الكلية	فوسفاتيديل ايثانول امين
22 % من الفوسفوليبيدات الكلية	السفنجوميلين
10 % من الفوسفوليبيدات الكلية	الفوسفاتيديل اينوسيتول
6 % من الفوسفوليبيدات الكلية	الفوسفاتيديل سيرين
56 – 80 % من الليبيدات الكلية	الليبيدات المتعادلة
1,2 % من الليبيدات الكلية	الهيدروكربونات
0,2 – 2,5 % من الليبيدات الكلية	الستيرولات
0,1 – 0,8 % من الليبيدات الكلية	استرات الستيرولات
53 – 74 % من الليبيدات الكلية	الكليسريدات
0,6 – 6,3 % من الليبيدات الكلية	الاحماض الدهنية الحرة
3,5 ملي مول \ ملغم بروتين	السيربروسيدات
7,4 – 6 ملي مول حامض سياليك \ ملغم بروتين	الكانكليوسيدات
63 ملي مول \ ملغم بروتين	حامض السياليك الكلي
0,6 ميكرو مول \ ملغم بروتين	هكسوزات
0,3 ميكرومول \ ملغم بروتين	هكسوزامينات
30 بنكومول \ ملغم بروتين	سايتوكروم P420+ b5
99 نانوغرام \ ملغم بروتين	احماض يورونيك
20 ميكروغرام \ ملغم بروتين	RNA

البروتينات ويحتوي الغلاف على بروتينات فريدة من نوعها الذي لا توجد في حالة الحليب الفرز والعديد من البروتينات هي بروتينات سكرية والذي تحتوي كمية ملحوظة من الكربوهيدرات مثل الهكسوز 2,8-4,15% هكسوز امين 2,5-4,5%، حامض السياليك 1,3-2,6% ويوضح فصل البروتينات في مجال الهجرة الكهربائية باستخدام الهلام و sds باستعمال صبغة الفضة للهلام يحصل تحلل البروتين الى حوالي 60 شريط مميز تتراوح كتلته الجزيئية من 11 الى 250 كيلو دالتون وتوجد معظم هذه البروتينات بتركيز منخفضة جدا والذي يمكن الكشف عنها فقط عند استعمال الهلام المصبغ بالفضة وليس باستعمال coomassie blue بعض تلك البروتينات ممكن ان تكون اجناس وراثية كما يحتوي الغلاف على بلازمين يشبه البروتينيز وبعضها ببتيدات صغيرة جدا ممكن ان تكون اجزاء من بروتينات كبيرة وثلاث بروتينات رئيسية ذات اوزان جزيئية 155، 67، 48 كيلو دالتون هي انزيم الزانثين اوكسيديز، butyrophilin و B glycoprotein على التوالي باستعمال SDS-PAGE كما يمكن الكشف عن 5 أو 6 بروتينات سكرية بواسطة التصبغ باستعمال كاشف Schiff تنتشر حبيبات دهن الحليب في الحليب والذي تكون محاطة بواسطة غشاء رقيق ويكون البروتين مرتبط مع الغشاء يشكل معقد من البروتينات والانزيمات منها البروتينات الدهنية والفوسفاتيز القلوي والزانثين اوكسيديز الممتصة على سطح حبيبة الدهن الذي يمكن عزلها بالغسل للقشطة ويمكن وصف درجة ارتباط البروتينات مع الاغشية الحيوية المختلفة وهي بروتينات integral او بروتينات peripheral، ويرتبط بروتين integral بقوة مع الغلاف ولا يمكن ازالته بالغسيل بسهولة بواسطة الانواع المختلفة من المنظفات بينما يرتبط بروتين peripheral برخاوة مع الغلاف ويمكن ازالته بسهولة بواسطة الغسيل وارتباط الفا لاكتالبيومين مع انزيم كالاكتوسيل ترانزفيريز في جهاز كولجي في الغدد الافرازية اللبنية ويعتبر الفا لاكتالبيومين من نوع peripheral لانه مرتبط مع GTP استعمال PAGE-SDS مع تصبغ الفضة للهلام يعطي حوالي 60 شريط منفصل تتراوح في وزنها الجزيئي من 11 - 250 كيلو دالتون ومعظم هذه البروتينات موجودة بتركيز منخفض جدا والذي يمكن ملاحظتها عندما يصيغ الهلام بواسطة الفضة فقط وليست Coomassie blue، بعض هذه البروتينات ذات اشكال وراثية لأن FGM يحتوي بروتينيز يشبه البلازمين وبعض اللبيدات الصغيرة الذي تكون اجزاء من البروتينات الكبيرة وهناك ثلاث بروتينات رئيسية ذات كتله جزيئية من 155 و 67 و 48 كيلودالتون هي الزانثين اوكسيديز butyrophilin و B glycoprotein على التوالي ويمكن الكشف عن 5 الى 6 بروتينات سكرية.



الزانتين او كسيديز: يحتاج الحديد والمولبيدوم وفلافين ادنين ثنائي نيوكلوتيد FAD مرافق له القدرة على اكسدة الليبيدات عن طريق انتاج جذور superoxide وهو يمثل حوالي 20% من بروتين MFGM ويحصل فقد جزء من الغشاء عند التبريد و isoelectric focusing مما يدل ذلك على وجود ما لا يقل عن اربعة اشكال وراثية ذو نقطة تعادل كهربائية في مدى 7-7,5.

**Butyrophilin:** من بروتينات MFGM الرئيسية ويسمى بسبب الفته العالية لبيدات الحليب وهو محب للدهن جدا ومن الصعب ذوبان البروتين السكري الذي لا يذوب او يذوب فقط في معظم مذيبات البروتين مثل المنظفات ويشير IEF الى وجود اربعة اشكال في نقطة التعادل الكهربائي من 3,5 وهو يتكون من 526 حامض اميني ذات كثافة جزيئية بدون كربوهيدرات هي 56460 دالتون، مرتبط مع الفوسفوليبيدات وربما يحتوي احماض دهنية مرتبطة تساهميا ويقع فقط في سطح الخلية للخلايا الطلائة اللبنية مما تعمل على تفكك حبيبات الدهن، العديد من البروتينات الثانوية في الغرف ومثل بروتينات الغلاف 1% من البروتينات الكلية في الحليب.

2. اللبيدات: يحتوي الغلاف من 0,5-1% من اللبيدات الكلية في الحليب ويتركب من الفوسفوليبيدات واللبيدات المتعادلة بنسبة 2:1 مع كميات قليلة من اللبيدات الاخرى (جدول-47,48) والتلوث مع لبيدات النوية هي من امشاكل الرئيسية، الفوسفوليبيدات الرئيسية هي السفنجوميلين وفوسفاتيدات الكولين، الايثانول امين، الاينوسيتول والسيرين (جدول-48) بالاضافة الى وجود مشتقات اللايزو فوسفوتيدات، فالفوسفوليبيدات هي الفوسفاتيديل كولين، الفوسفاتيديل ايثانول امين والفوسفوميلين بنسبة 2:1:2، الاحماض الدهنية الاساسية ونسبها المئوية في الفوسفوليبيدات هي 5% من C14:0، 25% من C16:0، 14% من C18:0، 25% من C18:1، 9% من C18:2، 3% من C22:0 و 3% من C24:0 ويحتوي الغلاف على نسبة اعلى من الاحماض الدهنية غير المشبعة المتعددة اكثر من الحليب واكثر حساسية للاكسدة، السيربروسيدات غنية في الاحماض الدهنية طويلة السلسلة الذي تعزى الى قابلية ثبات الغشاء ويحتوي الغلاف العديد من اللبيدات السكريات (جدول-49) وكمية وطبيعة اللبيدات المتعادلة الموجودة في مواد غلاف حبيبة الدهن يسبب صعوبة التعرف عليها وتتألف من 83-88% من الكلسيريديتات الثلاثية، 5-14% من الكلسيريديتات الثنائية، 1-5% من الاحماض الدهنية الحرة ومستوى

الكليسريدات الثنائية مرتفع في الغلاف اكثر من دهن الحليب الكامل وتوجد الاحماض الدهنية البامتيك، الستياريك، الميرستيك، الاوليك، والليوريك ومعظم الستيرولات واسترات الستيرول وفيتامين A والكاروتينويدات والسكوالين في الحليب مذابة في نواة حبيبة الدهن وبعضها موجود في الغلاف، تقدر اكثر من نصف اللبيدات الكلية في الغلاف واكثرها شيوعا هي الكليسريدات الثلاثية (جدول-48) والذي تكون ممتصة من نوية الحبيبة على الوجه الداخلي من الغلاف وهذه الكليسريدات ذات درجة انصهار عالية وتحتوي نسبة عالية من سلاسل الاسيل طويلة السلسلة مقارنة مع الكليسريدات الثلاثية في الحليب ويختلف محتواها المرتبط مع الغلاف مع اختلاف الظروف وهي مرتبطة مع الوجه الداخلي من الغلاف، وتتضمن الستيرولات في غلاف حبيبة دهن حليب الابقار الكولستيرول واسترات الكولسيتول واللانوستيرول وثنائي هيدرولانوستيرول ويشكل غير المؤستر 6% من الكولستيرول الكلي بالاضافة الى وجود العديد من الاحماض الدهنية الحرة والهيدروكربونات مثل بيتا كاروتين والسكوالين ويحتوي غلاف حبيبة دهن حليب الانسان على glucosyl & lactosylceramide ويعتبر galactosylceramide هو السيربروسيد الرئيسي بالاضافة الى وجود ست كانكليوسيدات في حليب الابقار (جدول -49) الا ان الرئيسي هو GD disialoganglioside أو ما يطلق عليه disialohematoside وتحتوي السفنجوميلينات، السيربروسيدات والكانكليوسيدات الحليب على احماض دهنية طويلة السلسلة.

جدول (49) التركيب البنائي للكلايكوسفنجوليبيات في مادة غلاف حبيبة دهن حليب الابقار.

التركيب البنائي	كلايكوسفنجوليبيدات
$\beta$ -glucosyl-(1→4)-ceramide	Glycosyl ceramide
B-glucosyl-(1→4)- $\beta$ -glucosyl(1→1)ceramide	Lactosyl ceramide
B-neuraminosyl-(2→3)-galactosyl-glucosyl-ceramide	GM <sub>3</sub> hematoside
B-N-acetylgalactosaminyl-(neuraminosyl)-galactosyl-glucosyl ceramide	GM <sub>2</sub>
Galactosyl-N-acetyl galactosaminyl-(neuraminosyl)-galactosyl-glucosyl ceramide	GM <sub>1</sub>
(disialohematoside)neurminosyl-(2→8)neuraminosyl-(2→3)galactosyl glucosyl ceramide	GD <sub>3</sub>

التركيب البنائي	كلايكوسفنجوليبيدات
N-acetyl galactosaminyl –(neuraminosyl-neuraminosyl)+ galactosyl-glucosyl ceramide	GD <sub>2</sub>
Galactosyl-N-acetyl galactosaminyl – (neuraminosyl) neuraminosyl –galactosyl-glucosyl ceramide	GD <sub>1</sub>

### 3. مكونات الغلاف الأخرى:

- أ. المعادن النادرة: يحتوي الغلاف من 5-25% من النحاس الطبيعي ومن 30-60% من الحديد الطبيعي في الحليب بالإضافة إلى الحديد من العناصر الأخرى مثل الكوبالت، الكالسيوم، الصوديوم، البوتاسيوم، المغنيسيوم، المنغنيز، الموليبدنم والزنك بمستويات قليلة جدا ويعتبر الموليبدنم هو أحد مكونات إنزيم الزانثين أوكسيداز.
- ب. الإنزيمات: يحتوي الغلاف الحديدي من الإنزيمات (جدول 50) والذي تكون ذات درجة عالية من التخصص مثل 5'-nucleotidase, phosphodiesterase I, adenosine triphosphatase والذي يعمل كإنزيم marker لاغشية البلازما من بعض الأنسجة، تتكون الإنزيمات من السائتوبلازم وأغلفة الخلايا الإفرازية والموجودة في الغلاف بسبب آلية إفراز الحبيبات من الخلايا الذي تقتص بسرعة من الأمعاء، الأحماض الدهنية الطويلة السلسلة والمتوسطة السلسلة تقتص بكفاءة أكثر بشكل كلسيريد أحادي في الموقع الثاني بشكل حر وهو مهم عند هضم الليبيدات بواسطة الأطفال الذي هم القدرة على محدودية هضم الليبيدات بسبب غياب الأملاح، الأطفال الرضع يهضمون دهن الحليب أكثر عند غياب أملاح الصفراء وبسبب ارتفاع نسبة C16:0 المؤستر في الموقع الثاني.

**التركيب البنائي للغلاف:** تمت دراسة التركيب البنائي لغلاف حبيبة الدهن من قبل العديد من الباحثين ويحتاج فهم التركيب البنائي ثلاث عمليات هي تكوين من قطيرات الدهن السائلة من الكلسيريدات الثلاثية المخلقة في أو على الشبكة الإندوبلازمية في الخلية وحركة القطيرات الدهنية من خلال الخلية وإفراز الحبيبات من الخلية إلى Lumen ويتولد مواد غلاف حبيبة الدهن من مناطق غشاء البلازما ومن الشبكة الإندوبلازمية ولربما من المقصورات الخلوية الداخلية ويشتق جزء من مواد غلاف حبيبة الدهن من غشاء البلازما المسمى الغشاء الأولي أو الابتدائي الذي يملك غشاء ثنائي الطبقة وتشتق المكونات من الشبكة الإندوبلازمية الذي تظهر أحادية الطبقة من البروتينات والليبيدات القطبية الذي

تغطي لبيدات النواة الغنية بالكليسيريدات الثلاثية للحبوبات قبل افرازها وهذه الطبقة الاحادية أو مواد الغطاء تكون مقصورات لبيد النواة في داخل الخلية وتساهم في الانتشار الداخلي الذي من خلالها تنمو القطيرات في حجمها مكونات الغطاء تتضمن تداخل القطيرات المتولدة بشكل قطيرات صغيرة في الشبكة الاندوبلازمية وتتولد حبوبات دهن الحليب بشكل قطيرات جدول (50) الانزيمات في غلاف حبيبة الدهن في الحليب.

الانزيم	الرقم التصنيفي	الانزيم	الرقم التصنيفي
Lipoamide dehydrogenase	EC 1.6.4.3	Xanthine oxidase	EC 1.2.3.2
Thiol oxidase	EC 1.8.3.2	NADH oxidase	EC 1.6.99.3
NADPH oxidase	EC 1.6.99.1	Catalase	EC 1.11.1.6
Γ-glutamyl transferase	EC 2.3.2.1	Acid phosphatase	EC 3.1.7.2
Galactosyl transferase	EC 2.4.1.1	N-nucleotidase	EC 3.1.3.5
Alkaline phosphatase	EC 3.1.3.1	Cholinesterase	EC 3.1.1.8
Phosphatidic esterase I	EC 3.1.4.1	G-6-phosphatase	EC 3.1.3.9
Inorganic pyrophosphatase	EC 3.6.1.15	Plasmin	EC 3.4.21.7
UDP-glycosyl hydrolase	EC 3.2.1.1	β-glucosidase	EC 3.2.1.21
β-galactosidase	EC 3.2.1.23	Ribonuclease	EC 3.1.4.22
Acetyl CoA carboxylase	EC 6.4.1.2	Aldolase	EC 4.1.2.13

دهنية صغيرة في الشبكة الاندوبلازمية حيث يحصل تجمعها في مناطق معينة على الشبكة الاندوبلازمية وتجمع هذه اللبيدات بسبب التخليق الموقعي في تلك المناطق او من مناطق التخليق الحيوي ويحصل تجمع الكليسيريدات الثلاثية بين انصاف الاغشية ثنائية الطبقة والمتحررة من الشبكة الاندوبلازمية الى الساييتوبلازم بشكل قطيرات مغطاة نصف الساييتوبلازم لغشاء اشلبكة الاندوبلازمية.

افراز حبوبات دهن الحليب: الية افراز قطيرات الدهن من mammary cell ويتم تغليف حبوبات الدهن بواسطة غشاء لحد معين وعند تتفكك من الخلية تحاط بواسطة غشاء ويحصل ارتباط قطيرات الدهن في مناطق من غشاء البلازما ولا يكون سطح القطيرات

في اتصال مع الغشاء مباشرة وخلال عملية الافراز فأن حبيبات دهن الحليب تغلف بواسطة غشاء البلازما.

### العوامل الذي تؤثر على صفات غلاف حبيبة الدهن

1. **السلاطات:** تسبب تباين في حجم حبيبة دهن الحليب.
2. **الغذاء:** تركيب غلاف حبيبة الدهن وبصورة خاصة تركيب الاحماض الدهنية يختلف مع اختلاف العلف كما تحصل تغيرات في تركيب الاحماض الدهنية للدهن المتعادل بعد تناول زيت جوز الهند لأن العلف يسبب تغيرات في مكونات الدهن الا ان تركيب الاحماض الدهنية للفوسفوليبيدات لا يتأثر بواسطة التغيرات في محتوى الدهن، ان تركيب الاحماض الدهنية للفوسفوليبيدات لا يتأثر بواسطة التغيرات في محتوى الاحماض الدهنية غير المشبعة للعلف، تناول اعلاف غنية بزيت فول الصويا، عباد الشمس الذي تزيد من نسبة عالية من الليولييك، الاعلاف الليلية تزيد من محتوى الفوسفاتيديل ايثانول امين بينما ينخفض محتوى الفوسفاتيديل كولين والسفنجوميليين.
3. **مرحلة الحلب:** معظم التغيرات في تركيب غلاف حبيبة الدهن يحدث خلال انتقال الحليب من اللبأ الى الحليب الاعتيادي، فأن التباين في مستوى الدهون المتعادلة في غلاف حبيبة الدهن، يلاحظ خلال مراحل الحلب كما يختلف محتوى الفوسفوليبيدات مع تغير مرحلة الحلب مما يزيد من محتوى الفوسفاتيديل اينوسيتول.
4. **تحريك الحليب:** تحريك الحليب بسبب عدم ثبات غلاف حبيبة الدهن مما يزيد من حساسية دهن الحليب للمهاجمة بواسطة انزيمات اللايبيز مما يحرق احماض دهنية حرة تعطي طعم متزنخ للحليب.
5. **محتوى النحاس:** التلوث بالنحاس يؤدي الى اكسدة الاحماض الدهنية غير المشبعة للفوسفوليبيدات لغلاف حبيبة الدهن مما تعطي طعم غير مرغوب كما تسبب تحطيم العوامل المثبتة للغلاف لأن تسخين الحليب يسبب انتقال النحاس من المصل للحليب الى الغلاف مما يزيد من ارتباط الغلاف مع النحاس مما يزيد ذلك من حساسية الغلاف للاكسدة.
6. **المعاملة الحرارية:** المعاملات الحرارية تسبب فقد في مكونات الغلاف، فأن المعاملة الحرارية بدرجة حرارة عالية جدا ينخفض من محتوى الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة في الفوسفوليبيدات.

7. التجنيس: يقل حجم حبيبات الدهن الى ميكرون واحد مع زيادة في المساحة السطحية من 4 لغاية 10 مرات كما يعيق تكوين طبقة قشقة لأن الغلاف الجديد لا يساعد في تكوين طبقة القشقة.
8. الانجماد والتجفيف: الانجماد والانصهار بسبب عدم ثبات الغلاف مما يزيد من حساسية الدهن للاكسدة.
9. مرض التهاب الضرع: الصفات الفيزيائية والتركيب الكيميائي للدهن هو الآخر يتغير مع الإصابة بمرض التهاب الضرع حيث وجدت هناك حبيبات دهنية اصغر من 4 ميكرومتر ووجود اقل عدد من حبيبات الدهن عند الإصابة أي ان كمية وتركيب غلاف حبيبة الدهن يتأثر بمرض التهاب الضرع حيث وجد انخفاض في كمية غلاف حبيبة الدهن مع ارتفاع نسبة محتوى الليبيدات والكوليسترول وانخفاض مستوى الفوسفوليبيدات، فأن انخفاض مكونات غلاف حبيبة الدهن يؤدي الى تغيرات فيزيائية في القشقة وطول فترة الخض مع انتاج زبد ضعيف القوام ويكون منخفض محتوى الفوسفوليبيدات ويزيد محتوى الكوليسترول مقارنة مع الحليب الاعتيادي، فأن الانخفاض في محتوى الفوسفوليبيدات ناتج عن زيادة حساسية حبيبات الدهن للمهاجمة بواسطة انزيم اللايباز مما يزيد من محتوى الاحماض الدهنية الحرة مما يقلل من قابلية ثبات الحليب للمعاملات الحرارية.

### الدهن كمستحلب

يوجد الدهن في الحليب بشكل حبيبات دقيقة ونوع مستحلب الحليب هو الدهن في الماء وهذه الصفة لها تأثير على العديد من صفات الحليب مثل اللون، اللزوجة، الدسامة ومعدل قطر حبيبات الدهن في الحليب يتراوح من 0,1-20 ميكرومتر وبمعدل 3,5 ميكرومتر والمدى والمعدل يتباين مع السلالة، صحة الحيوان، مرحلة الحلب، فأن حجم وتوزيع حبيبات الدهن في الحليب يقدر بالميكروسكوب الضوئي والتشتت الضوئي باستعمال Malvern Mastersizer أو العد الالكتروني electronic counting مثل Coulter، التوزيع التكراري لعدد الحبيبات وحجمها هو وظيفة القطر وعدد كبير جدا من الحبيبات الصغيرة يشكل 75% من الحبيبات ذات القطر اقل من 1 ميكرومتر وهي مثل نسبة قليلة من حجم او اكسدة الدهن الكلي، ومعدل قطر حبيبات الدهن في الحليب حوالي 0,8 ميكرومتر فقط وان معدل حجم حبيبة الدهن في الحليب في بعض المناطق اكبر من ذلك في مناطق اخرى لبعض سلالات الابقار ويقل معدل قطر حبيبات الدهن مع تقدم

مرحلة الحلب، ويحتوي الحليب  $15 \times 10^9$  حبيبة/مل مع مساحة سطحية كلية 1,2- $2,5 \times 10^2$  غم/دهن.

مثال: نفرض ان محتوى الدهن 40% ومعدل قطر حبيبة الدهن 3 ميكرومتر

حجم حبيبة الدهن المثالية =  $\frac{3}{4}$  نق<sup>2</sup> ط =  $\frac{3}{4} \times 22 \times 7 \times (3)^3 \div 2 = 14$  ميكرومتر مكعب،

1 مل من الحليب يحتوي 0,04 غم/دهن =  $4,4 \times 10^{10}$  ميكرومتر

1 مل حليب يحتوي =  $4,4 \times 10^{10} \div 14 = 3,14 \times 10^9$  حبيبة

المساحة السطحية للحبيبة المثالية =  $4 \text{ نق}^2 \text{ ط}$

=  $4 \times 22 \times 7 \times 9 \div 4 = 28,3$  ميكرومتر مربع

المساحة المتداخلة لكل 1 مل حليب =  $3,14 \times 10^9 \times 28,3 = 88,9 \times 10^9$

ميكرومتر مربع =  $889 \text{ سم}^2 = 0,9 \text{ م}^2$

المساحة السطحية المتداخلة/غم/دهن =  $1 \div 0,04 \times 88,9 \times 10^9 = 2,22 \text{ م}^2$

**قابلية ثبات مستحلب دهن الحليب:** صفة قابلية او عدم قابلية الثبات في مستحلب دهن الحليب من الصفات المهمة جدا بخصوص العديد من الصفات الفيزيائية والكيميائية في الحليب ومنتجاته وقابلية ثبات المستحلب تعتمد على كثافة مكونات غلاف حبيبة الدهن وهذا الغلاف قابل للتلف كليا او جزئيا خلال عمليات التصنيع لمنتجات الالبان والعوامل الذي لها علاقة مع قابلية الثبات هي عدم ثبات المستحلب ومن العوامل هي:

1. **مستحلب الدهن:** يكون مستحلب اللييدات غير ثابت بسبب الفروقات في الكثافة بين اللييدات والمصل وهي 1,036 و 0,9 غم/سم<sup>3</sup> على التوالي الى الحليب الذي يسبب طوفان حبيبات الدهن او القشطة طبقا لقانون ستوك

$$V=2r^2 (p_1-P_2)g / 9\eta$$

حيث ان  $V$  هي معدل تكوين القشطة  $r$  هي نصف قطر حبيبات الدهن،  $p_1, p_2$  هي كثافات المصل والدهن على التوالي،  $g$  هي التججيل بسبب الجاذبية  $\eta$  هي اللزوجة

2. الهد السطحي بين الزيت والمصل: وهي الصفة الذي تقل بواسطة استعمال مستحلبات وعندما يحصل تماسك الحبيبات الدهنية بعضها البعض الآخر مما يكون الضغط في داخل الحبيبات الصغيرة أكثر من الحبيبات الكبيرة وان عدم الثبات يتأثر بواسطة محتوى الدهن ومعدل الحركة ونسبة الدهن والهواء وحجم الحبيبات الدهنية.
3. تكوين طبقة القشطة في الحليب: تتكون طبقة القشطة في الحليب خلال 20 دقيقة بعد عملية الحلب وتتكون نتيجة ارتفاع الحبيبات الفردية ذات القطر 4 ميكروميتر طبقا لقانون ستوك الذي تأخذ 50 ساعة ويتأثر معدل سرعة تكوين طبقة القشطة بواسطة تجمع حبيبات الدهن لتكوين كتل من 10-800 ميكروميتر لأن الحليب يسحب من الضرع وفيه الحبيبات الدهنية بشكل منفرد ومعدل سرعة الصعود يعتمد على نصف قطر الحبيبات الفردية ويحفز تكوين التجمعات بسبب التفاوت في الحجم لحبيبات الدهن في الحليب وترتفع الحبيبات الكلية أسرع من الصغيرة مما تكون كتل دهنية.

### تحلل الدهن مائيا lipolysis

يحفز تحلل دهن الحليب مائيا بواسطة الانزيمات مما تكون مشكله في صناعة الالبان بسبب انتاج عيوب الطعم الزنخ في الحليب ومنتجاته والانزيمات الذي لها القدرة ان تحفز تحلل الكلسيريدات الثلاثية هي اللايبيزات والاستيريزات الذي تختلف اساسا في انشطتها النسبية على المادة الذي تعمل عليها بشكل محلول أو مسحلب ومن انواع اللايبيزات هي لايبيزات الحليب والذي تنتج احماض دهنية حرة مسؤولة عن الطعم المميز في الحليب ومنتجاته وتخصص الانزيمات المحللة للدهن يعتمد على طول سلسلة الاحماض الدهنية ونوع الكلسيريد ونوع المادة الذي يعمل عليها الانزيم.

### تأثير عمليات التصنيع على دهن الحليب

تتأثر قابلية ثبات الدهن بالتحريك والتجنيس ولامعاملات الحرارية والتركيز والتجفيف والتجميد فأن تشقق غلاف حبيبة اهن نتيجة العمليات اعلاه يسبب زيادة في



حساسية دهن الحليب للتزنخ والطعم المحفز بالضوء ونضوح الدهن الا انها تقلل من حساسية الغلاف للاكسدة المعدنية وتكون حبيبات الدهن قابلة للتخطيم نسبيا وحساسة للتلف خلال عمليات التصنيع وتقل قابلية ثبات المستحلب بسبب طرد مكونات الغلاف بسبب التحريك والتجنيس والمعاملة الحرارية والتركيز والتجفيف والانجماد وتزداد قابلية اعادة ترسيب الغلاف من حساسية الدهن للتزنخ التحليلي والطعوم المحفزة بالضوء وانفصال الدهن الا انها تقل الحساسية تجاه الاكسدة المحفزة بالمعادن، ويمكن توضيح تأثير عمليات التصنيع بما يلي:

(1) تجهيز الحليب اوالتزنخ التحليلي: التزنخ التحليلي في الحليب ومنتجاته من المشاكل الرئيسية في صناعة الالبان في معظم دول العالم وانتاج الحليب في الحقل ونقله الى المعمل من العوامل الاساسية لتلف غلاف حبيبة دهن الحليب ويحدث التلف في عدد من المراحل مختلفة خلال عملية الحلب وتكوين الرغوة بسبب دخول الهواء في اقماع جهاز الحلب مما يسبب امتصاص الهواء في كوب الحلمة والتحريك يسبب التاقاطعات العمودية في الانابيب الحليب وهو ناتج عن هدم تحليلي للبيدجات الحليب الذي يحفز بواسطة انزيمات اللايبيزات مما تنتج احماض دهنية حرة بعضها يملك طعوم غير مرغوبة وفي بعض الاحيان تكون مرغوبة وهي مسؤولة عن الطعوم غير النظيفة وهناك نوعين من انزيمات هي الطبيعية في الحليب او من اصل ميكروبي ويحتوي الحليب على انزيمات لها القدرة ان تحلل الكلسيريدات الثلاثية مما تنتج طعم زنخ التمدد والتقلص في انابيب الحلب وضخ الحليب وخاصة عندما تعمل اقل من طاقتها وخلال مرورها في المبردات السطحية وانجماد الحليب على جدران خزانات الحليب وانفصال الدهن و قد يحدث التلف لمستحلب دهن الحليب مما يسبب تلف فيزيائي للدهن وحصول تحلل الدهن مائيا مما يحرر احماض دهنية حرة والذي يعبر عنها قيمة درجة الحامض Acid Degree Value, ADV بالملي مول من الاحماض الدهنية 100غم من الدهن وهذه القيمة اكثر من واحد غير مرغوبة بفعل انزيم اللايبيز في حليب الابقار وخاصة انزيم lipoprotein lipase وهو الانزيم المرتبط مع حبيبات الكيزين مما يسبب تزنخ تحليلي، تلف الغلاف يسمح للاتصال بين الانزيم والمادة الاساس الذي يعمل عليها الانزيم مما يسبب التزنخ التحليلي ويكون الانزيم فعال بدرجة حرارة 73م واس هيدروجيني 8,5 ويحفز بواسطة ايون الكالسيوم، الايونات الموجبة ثنائية التكافئ cations مما يحصل تكوين معقد بين الكالسيوم والاحماض الدهنية الحرة مما يكون مثبت قوي ويحصل تحرير 300 حامض دهني/ثانية/مول من الانزيم ويحتوي الحليب 1-

2 ملغم لايبيز لتر أي 10-20 نانومول وعندما يكون فعال كليا يحفز التزنخ خلال 10 ثانية ولا يحدث ذلك في الحليب بسبب العديد من العوامل مثل الاس الهيدروجيني، القوة الايونية، درجة الحرارة ويرتبط الانزيم الى الكيزين ويحتوي الحليب على مثبطات اللايبيز مثل الكيزينات ونشاط اللايبيز في الحليب لاعلاقة له مع تركيزه بسبب المثبطات المختلفة وتأثيرها العكسي عليه، مأكنة الحلب وخاصة الانايب تزد من حدوث التزنخ التحليلي ما لم تتخذ الاجراءات اللازمة، الانايب الواسعة تقلل من حدوث التزنخ بالاضافة الى مضخات الاستلام ونوع الخزانات والمحركات والنقل وعمليات التصنيع لها علاقة مع التزنخ، تكرار وحساسية التزنخ او التحلل للدهن مائيا يزداد في نهاية مرحلة الحلب، يمكن تثبيط نشاط انزيم اللايبيز بالتبريد للحليب الطازج الى 5م وإعادة تسخينه الى 30م ثم إعادة التبريد الى 5م وهذه التغيرات يمكن حدوثها في الحقل مثل اضافة كمية كبيرة من الحليب الساخن الى حجم قليل من الحليب البارد والتغير في الحالة الفيزيائية للدهن والتغير في المساحة السطحية للحبيبات وارتباط البروتينات الدهنية مع امراق له، بعض الابقار تنتج حليب حساس الى التزنخ التلقائي الذي ينشط بدون معاملة عدا التبريد للحليب ومن اسباب التزنخ التلقائي:

1. يقع الانزيم في الغشاء اكثر من حبيبات الكيزين.
2. الغشاء الضعيف الذي لا يحمي الدهن من انزيم اللايبوبروتين لايبيز الاعتيادي.
3. ارتفاع مستوى امراق الانزيمي للايبوبروتين الذي يسهل الاتصال اللازم لانزيم اللايبيز مع سطح الدهن، خلط الحليب الاعتيادي مع الحليب الحساس بنسبة 4:1 يمنع التزنخ التلقائي ويزيد التزنخ مع تقدم مرحلة الحلب والعلف الجاف.

(2) الفرز الميكانيكي: يحصل تكوين طبقة قشقة بفعل الجاذبية الارضية عندما يكون الحليب بارد الا ان العملية بطيئة ويمكن فصل الدهن عن الحليب الفرز بواسطة الفراز الميكانيكي باستعمال جهاز الطرد المركزي وتتأثر سرعة فصل حبيبات الدهن بنصف قطر حبيبة الدهن ونصف قطر الفراز وسرعته والفروقات بين كثافة الدهن والحليب الفرز ودرجة حرارة الحليب ولزوجته ويمكن الاستفادة من قوة الطرد المركزي لازالة الخلايا الجسدية والاساخ الطبيعية باستعمال المنقي clarifier او لازالة 95-99% من الخلايا البكتيرية بواسطة bactofugation ويعتمد فراز الحليب الميكانيكي على الطرد المركزي حيث ان  $g$  في معادلة ستوك قد استبدلت بواسطة قوة الطرد المركزي  $\omega^2 R$  حيث ان  $\omega$  هي السرعة المركزية في Radian وهي  $2\pi = 360$  وان

$R$  هي المسافة بالسنتيمترات للجزيئة عن محور الدوران  $\omega^2 R = (2\pi S)^2 R / \eta$  حيث ان  $S$  هي سرعة القمع (دورة/دقيقة) وعندما تعوض هذه القيمة عن في قانون ستوك،  $v = 0.00244(P_1 - P_2) r^2 S^2 R / \eta$  ويتاثر معدل الفرز بنصف القطر لحبيبات الدهن ونصف قطر وسرعة الفراز، حبيبات الدهن الذي اقل من 2 ميكروميتر في القطر لا يتم فرزها كليا بواسطة فراز القشطة لأن معدل الحجم لحبيبات الدهن يقل مع تقدم مرحلة الحلب وتقل كفاءة الفرز مع انخفاض حجم حبيبات الدهن وان النسبة المئوية للدهن في القشطة يمكن تنظيمها بواسطة تنظيم مجرى القشطة والحليب الفرز من خلال ميزاب القشطة والحليب الفرز ودرجة الحرارة تأثير على عملية الفرز بسبب التأثير على نصف قطر حبيبة الدهن والفرق في الكثافة واللزوجة وتزداد كفاءة الفرز مع الحرارة وخاصة في مدى 20-40م وتعتمد درجة حرارة الفرز على نوع الفراز حيث ان الفرازات الحديثة تكون اكثر كفاءة بدرجة حرارة منخفضة ويدخل cryoglobulins الى الحليب الفرز بدرجة حرارة فوق 37م لأن القشطة المحضرة بهذه الدرجة تكون ضعيفة صفات تكوين القشطة الطبيعية ويحصل تكوين رغوة في الحليب الفرز بسبب وجود cryoglobulins المفروز بدرجة حرارة اقل من 10-15م، فان معظم البروتين يبقى في القشطة، دمج الهواء وتكوين الرغوة يحدث خلال الفرز وخاصة اذا كان الفراز قديم مما يسبب تلف غلاف حبيبة دهن الحليب ولزوجة القشطة المنتجة بواسطة cryoglobulins.

(3) التجنيس: الهدف منه تقليل حجم حبيبات الدهن في الحليب الى اقل من ميكرون واحد لمنع تكوين طبقة القشطة في الحليب لزيادة طول فترة حفظه مما يسبب زيادة في المساحة السطحية للدهن مما تجعل كمية الفوسفوليبيدات الموجودة في الغلاف غير كافية لتغطية حبيبات الدهن الجديدة مما يحصل امتصاص للبروتينات الفعالة سطحيا من الحليب على سطح الحبيبات الدهنية لتكوين معقد من الدهن والبروتين الا ان تلك التغيرات في التركيب الفيزيائي للحليب له محاسن غذائية لانه يجعل امتصاص الدهن اسهل بسبب صغر حجم حبيبات الدهن كما يعطي الحليب مظهر اكثر بياض الا انه اسرع واكثر عرضة للاكسدة الذاتية بفعل نشاط انزيم اللايبيز بسبب زيادة المساحة السطحية لحبيبات الدهن في الحليب المسخن الذي يثاثر حبيبات الدهن في حليب الام كما يحصل تفكك حبيبات الكيزين بسبب ضغط التجنيس مما يجعل ذلك مواقع الهيدروكربون قابل للارتباط مع الدهن لتكوين تجمعات دهن - كيزين بعد التجنيس الكيزين الممتص على سطح الدهن المكون حديثا يكون معقد مع اللبيدات ومن المحتمل مع الفوسفوليبيدات مما يحصل امتصاص بيتا - كيزين على سطح تداخل

الزيت - الماء ويتكون غلاف حبيبة الدهن للحليب المجنس من اللبيدات والكيزينات وبروتينات الشرش الذي تسبب ثبات حبيبة الدهن وتكوين معقد من البروتين- الدهن الذي يزداد مع زيادة ضغط التجنيس ومحتوى الدهن وتركيز الكالسيوم المضاف لغاية 10 ملي مول وبسبب التجنيس تحصل التغيرات التالية في الحليب:

- لا تتكون طبقة قشطة طبيعية في الحليب بسبب صغر حجم الحبيبات الدهنية ويتم استرجاع الدهن فقط بواسطة الفراز الميكانيكي بسبب فشل الحبيبات الدهنية في الحليب المجنس لتكوين تجمعات وتكتلات بسبب الدنطرة المحفزة بالتحريك لبعض الكلوبيولينات المناعية المسؤولة عن فشل تكوين طبقة القشطة.
- يكون الحليب المجنس حساس للتزنخ التحليلي لان الغشاء المتكون لا يفصل الدهن عن الانزيم لذا يجب بسترة الحليب المجنس قبل او حالا بعد التجنيس ويكون الحليب المجنس اكثر حساسية للطعم المتأكسد المحفز بالضوء الذي يكون بسبب انتاج methional من المثيونين واقل حساسية لأكسدة اللبيدات المحفزة بالمعادن لان الفوسفوليبيدات تكون حساسة جدا لأكسدة الاحماض الدهنية غير المشبعة والذي تقع في الغشاء الطبيعي والذي يحتوي مولدات الاكسدة من انزيم الزانثين او كسيديز والمعادن الذي تكون موزعة اكثر انتظام بعدالتجنيس الذي تحفز اكسدة اللبيدات بسبب زيادة المساحة السطحية لحبيبات الدهن مما يزيد ذلك من تعرض الدهن لفعل انزيم اللايبيز.
- يكون لون الحليب المجنس ابيض بسبب انتشار الدهن بسبب انتشار الدهن نتيجة تشتت الضوء.
- قابلية الثبات الحراري للحليب الكامل تقل مع التجنيس بسبب قوة شد الخثرة وهذه التغيرات تسبب زيادة اللزوجة والذي تعتمد على تغيرات الحجم، فالتجنيس يحسن من صفة تكوين الرغوة بسبب تحرير البروتينات المحفزة من الغشاء الطبيعي او تقليل حجم الحبيبات الدهنية، فالحبيبات الصغيرة اقل تلف لتكوين الرغوة والتجنيس يقلل من الشد السطحي للبروتينات الفعالة سطحيا في الغشاء الصناعي وللتغيرات في سطح حبيبات الدهن والحليب المجنس يفرغ كليا من جوانب القنينة الزجاجية أو اناء الشرب، انخفاض قابلية ثبات الحليب مع زيادة اللزوجة للحليب وتحسين صفات تكوين الرغوة وانخفاض في الشد السطحي ويستعمل التجنيس على نطاق واسع في صناعة الحليب السائل ومنتجات الالبان المختلفة وتتضمن العملية تعريض الحليب الى قوة من

خلال مروره تحت ضغط عالي بدرجة 20م حيث ان الدهن في هذه الدرجة يكون سائل مما يكون التجنيس اقل فعالية بدرجة حرارة منخفضة، التأثير الاساسي للتجنيس هو تقليل معدل القطر لحبيبات الدهن في الحليب المجنس ذو قطر اقل من واحد ميكروميتر ومعظم حبيبات الدهن في الحليب المجنس ذو قطر اقل من 2 ميكروميتر فالحبيبات الدهن الصغيرة تحدث بشكل تكتلات ويقلل من اللزوجة وترفع التكتلات من الاغطية غير الكاملة للمساحة السطحية.

(4) تسخين الحليب: تسخين الحليب تحت ظروف معينة من الوقت ودرجة الحرارة لها تأثير عكسي على الصفات الغذائية لدهن الحليب وبسترة الحليب ليس لها تأثير على محتوى الاحماض الدهنية متعددة عدم التشبع والاحماض الدهنية الاساسية في دهن الحليب تؤدي الى انتاج بيروكسيدات، هيدروبيروكسيدات، مركبات كربونيل واحماض دهنية هيدروكسيلية، لاكتونات، الديهايدات، مثيل كيتون، كلسيريدات كيتونية الذي لها تأثير عكسي على طعم الحليب المسخن بتركيز منخفض والذي يختلف مع اختلاف المعاملات الحرارية ومحتوى المثلل كيتون في الحليب الخام 10 نانومول/غم دهن بينما في الحليب المبستر 12 نانومول/غرام في الحليب المعامل بدرجة حرارة عالية جدا هو 21 نانومول/غم بينما يحتوي الحليب المعقم 104 نانومول/غم دهن، التسخين الطويل او تعقيم الحليب يسبب انخفاض في محتوى فيتامينات E, A بسبب تاثير الاوكسجين الذي يسبب اكسدها، بسترة الحليب بطريقة HTST تسبب تغيرات خفيفة في غلاف حبيبة الدهن بينما درجة حرارة البسترة العالية تسبب دنثرة بروتينات الشرش وتجمع حبيبات الدهن مما يمنع تكوين طبقة القشطة، الحرارة القاسية تسبب ازالة الدهن والبروتين من غلاف حبيبة الدهن بينما تركيز الحليب يسبب تلف الغلاف، تسخين الحليب أو القشطة يسبب تداخل مواد غلاف حبيبة الدهن مع مكونات الحليب الفرز وخاصة بيتا لاكتوكلوبوليولينات والفا لاكتالبليومينات ويعتمد مستوى ارتباط كابتا - كيزين مع الغلاف على مدى المعاملة الحرارية وترتبط مكونات الحليب الفرز الى اللبيدات البروتينية نتيجة تحطيم الغلاف خلال التسخين مما يسمح ذلك للبروتينات ان ترتبط الى سطح الدهن كما يمكن تكوين طبقة قشطة من البروتين المذتر فوق سطح حبيبات الدهن مما يؤدي ذلك الى تكوين معقد من بيتا لاكتوكلوبوليولينات - مواد غلاف حبيبة الدهن من خلال اواصر S-S أو SH تسخين الحليب بدرجة حرارة 125م يسبب هدم الفوسفوليبيدات او معقدات الغلاف الذي تشتت مكونات الحبيبة مما يزيد ذلك من قابلية ثبات الغلاف من خلال تكوين

بروتين اما التعقيم يسبب تفكك الكيزين الى وحدات فرعية مما يؤدي ذلك الى تكوين معقد يغلف حبيبات الدهن لأن التسخين يسبب انخفاض في قوة التداخل بين الكيزين والدهن الذي يتكون بسبب الاواصر المحبة للدهن، تسخين الحليب الى درجة حرارة 75م\15 دقيقة يؤدي الى دنترة لا عكسية مما يمنع ذلك من تكوين طبقة قشطة، بستره الحليب بطريقة HTST بدرجة 72م\15 ثانية له تأثير قليل أو لا يؤثر على تكوين طبقة القشطة المعاملة الحرارية القاسية بدرجة 80م\15 دقيقة تزيل مواد البروتين والدهن من الغلاف مما يؤدي ذلك الى تجمع حبيبات الدهن وتكوين تكتلات كبيرة للدهن مع تكوين بعض العيوب مثل Cream plug في الحليب او القشطة فالتركيز الحراري يسبب تلف الغلاف نتيجة التحريك السريع، المعاملة الحرارية تسبب ارتباط النحاس الطبيعي في الحليب مع مواد غلاف حبيبة الدهن، المعاملة الحرارية للقشطة تحسن من قابلية الثبات التأكسدية للزبد المصنع من تلك القشطة بسبب ارتفاع محتوى النحاس المختزل الذي يكون كمولد للاكسدة في حالة الدهن، تلف غلاف حبيبة الدهن خلال المعاملات الحرارية يؤدي الى تكوين دهن حر free fat غير حبيبي مما يؤدي ذلك الى انفصال الدهن من القشطة وتكوين Cream plug في غير المجنس، المعاملات الحرارية خلال صناعة الحليب المجفف بواسطة الاسطوانات ولحد ما بطريقة الرذاذ ناتجة عن ازالة استحلاب دهن الحليب مع تكوين دهن حر والذي يسبب ظهور قطيرات دهنية عندما يستعمل الحليب المجفف في الشاي والقهوة، زيادة حساسية الدهن للاكسدة لانه لا يحمي الدهن بواسطة الغلاف، انخفاض قابلية الترطيب wettability وقابلية الانتشار للحليب الجاف dispersibility ويحصل تجمع الحليب المجفف عند الذوبان، المعاملة الحرارية القاسية للقلي frying تحول الاحماض الدهنية الهيدروكسيلية الى لاكتونات الذي تكون مسؤولة عن الطعوم المرغوبة القوية في الدهن وتعزى الى الصفات المرغوبة لدهن الحليب عند الطبخ مما يحصل تحرير الاحماض الدهنية وبعض تفاعلات الاسترة الداخلية وخلال العمليات التصنيعية الاعتيادية يحصل انفصال أو تشقق الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع الطبيعية مما تتحول الى مناظرات مرتبطة او مقترنة بدرجات الحرارة العالية حيث يحصل تكوين اربع مناظرات من حامض اللينوليك المرتبطة الذي يملك صفات مضادة لسرطان كما ان المعاملات الحرارية تسبب اكسدة الجذور الحرة ويمكن وجود تراكيز عالية من اللينوليك المقترن في منتجات الالبان المسخنه وخاصة الجبن المطبوخ ويساعد بروتين الشرش في تكوين المتناظرات وتركيز الحليب يسبب تغيرات في تكوين معقد البروتين - الدهن وزيادة كبيرة في الدهن المرتبط ويتميز انفصال الدهن وظهور حبيبات الزيت

او الدهن على سطح القهوة او الشاي عند اضافة الحليب او القشطة بسبب تلف غلاف حبيبة الدهن خلال عمليات التصنيع مما يؤدي ذلك الى تكوين دهن حر أو انخفاض ضغط التجنيس أو إعادة استحلاب الدهن.

### العيوب الفيزيائية في الحليب والقشطة.

- انفصال الدهن: **oiling off** صفة تتميز بظهور حبيبات الدهن أو الزيت على سطح الشاي والقهوة عندما يضاف الحليب او القشطة بسبب تلف الغشاء خلال عمليات التصنيع مما ينتج عن ذلك ظهور الدهن الحر، ضغط التجنيس المنخفض يعيد الاستحلاب للدهن الحر مما يتجنب ظهور هذا العيب.
- طبقة القشطة **Cream plug**: صفة تتميز بواسطة تكوين طبقة الدهن الصلب على سطح القشطة او الحليب في العبوات وهو بسبب ارتفاع مستوى الدهن الحر الذي يكون بلورات متراصة عند التبريد وهذه الظاهرة تحدث في الحليب المجنس والمبستر وحليب نهاية مرحلة الحلب.
- سمك التعتيق: **Age –thickening** ظاهرة تحدث بسبب ارتفاع مستوى الدهن الحر وخاصة في القشطة مرتفعة الدهن مما يصبح المنتج لزج جدا بسبب تداخل بلورات الدهن الحر مما يصبح المنتج لزج جدا بسبب تدخل بلورات الدهن الحر.
- تريش القشطة **feathering**: هي صفة مميزة بواسطة ظهور قطع بيضاء عندما يسكب الحليب أو القشطة على القهوة الساخنة وهي شكل من تخرر محفز بالحرارة مما تسبب فقد قابلية ثباته وقابلية الثبات الحراري للقشطة وتقل مقاومتها للتريش بالعوامل التالية مثل التجنيس بمرحلة واحدة وارتفاع ضغط التجنيس بدرجة حرارة منخفضة وارتفاع تركيز ايون الكالسيوم في القشطة وارتفاع معدل الدهن الى المواد لصلبة للمصل مثل ارتفاع دهن القشطة وارتفاع درجة الحرارة وانخفاض الاس الهيدروجيني في القهوة وزيادة تداخلات البروتينات – الدهن بواسطة التجنيس بينما ارتفاع درجة الحرارة وانخفاض الاس الهيدروجيني وارتفاع تركيز الايونات الموجبة ثنائية التكافؤ تحفز تجمع حبيبات الدهن المغطاة بالكيزين لتكوين جزيئات كبيرة ويمكن تحسين قابلية الثبات بواسطة استعمال حليب طازج أو إضافة فوسفات الصوديوم الثنائية او سترات الصوديوم الذي تعطي ايون الكالسيوم وزيادة شحنة البروتين وحبيبات الكيزين المفككة او تعديل القشطة مع الحليب الخض الذي يكون مستحلب جيد سببة ارتفاع محتوى الفوسفوليبيدات.

- **Bitty cream**: ظاهرة تحدث بسبب تحلل فوسفوليبيدات غلاف حبيبة الدهن بواسطة انزيم الفوسفولايبيز الذي يفرز بواسطة البكتيريا وخاصة *Bacillus cereus* أو بواسطة البكتيريا المحبة للبرودة وجزئياً من الحبيبات المدنترة وتكوين تجمعات أكثر من كتلة من الدهن في القشطة أو في طبقة القشطة للحليب.
- **الدهن الحر free fat**: هو دهن غير حبيبي مثل حبيبات الدهن الذي نزع منها الغشاء جزئياً أو كلياً ويمكن تقدير تلف حبيبات الدهن بواسطة قياس مستوى الدهن الحر الموجود والدهن في الحبيبات غير القابلة لا يمكن استخلاصه بواسطة المذيبات القطبية لأنه محمي بواسطة الغلاف إلا أن تلفه يسمح باستخلاصه والدهن الحر هو كمية الدهن المستخلصة بواسطة المذيبات القطبية ويمكن تقديره بطريقة روز – كوتلب أو الاستخلاص مع رابع كلوريد الكربون، ففي طريقة روز – كوتلب تتم إزالة الاستحلاب بواسطة الأمونيا والايثانول ثم يستخلص الدهن مع الايثل أو بتروليوم الايثر والدهن الحر مباشرة مع مذيب الدهن ويعبر عنه كنسبة مئوية من الدهن الحر في العينة أو النسبة المئوية من الدهن الكلي أو يتم استخلاص العينة مع رابع كلوريد الكربون وفي كلا الطريقتين يتم تحريك العينة مع مذيب الدهن مع مراعاة مدة وشدة التحريك ومن الطرق الأخرى المستعملة لتقدير كمية الدهن الحر هي الطرد المركزي باستعمال انبوبة كيربر أو بابتوك بدرجة 40-60م ويقرأ عمود الدهن الحر مباشرة على الساق المدرجة وتحرير الانزيمات المرتبطة بالغلاف وخاصة الزانثين اوكسيديز والفوسفاتيز القاعدي أو حساسية دهن الحليب إلى تحلل الدهن مائياً بواسطة اللايبيز المضاف.

(5) **الخزن**: خزن الحليب يسبب تغيرات في محتوى بعض الفيتامينات الذائبة في الدهن كما تحصل زيادة في محتوى الأحماض الدهنية الحرة في حليب الصباح وبعد الظهر بعد 48 ساعة من الخزن المبرد بدرجة 2م ففي حليب بعد الظهر يكون مستوى الأحماض الدهنية الحرة أكثر ثلاث مرات مقارنة مع حليب الصباح لأن حليب بعد الظهر يملك نشاط مرتفع من انزيم اللايبيز مقارنة مع حليب الصباح، تبريد الحليب يزيد نشاط انزيم اللايبيز لمعقد البروتين – الدهن ويحصل انفصال الدهن خلال الخزن الذي هو أحد العيوب الرئيسية الذي يمكن ملاحظتها خلال الخزن لمركز الحليب المعقم كامل الدسم، فالصفات الحسية للحليب المركز المعقم تظراً عالية تغيرات خلال الخزن مما يؤدي ذلك إلى تغير في اللون والطعم والنسجة والقوام فالتغيرات في اللون يسبب تكوين الميلانويدينات melanoidins بينما هدم الدهن إلى الديهايدات وكيثونات مسؤولة



عن الطعوم الغريبة والذي تنتج بواسطة الانزيمات الذي لا تكون نشطة بدرجة حرارة التعقيم والذي تقيد نشاطها خلال الخزن ويحصل تطور الطعم غير المرغوب خلال الخزن بسبب تكوين الالديهايدات والكيونات والاحماض الدهنية الحرة.

(6) الخض: تحريك الحليب او القشطة مما يؤدي ذلك الى تكوين او تكتل حبيبات الدهن لتكوين حبيبات grains, granules الذي يتم تحويلها الى الزبد بواسطة تجمعها والذي عندما تسخن حبيبات الزبد أو القشطة يتم نزع الماء مما يؤدي ذلك الى انتاج السمنه Ghee وهو الشكل الخام من زيت الزبد butter oil وتتضمن صناعة الزبد او الخض تحويل الحالة مثل تحويل مستحلب الزيت في الماء للقشطة الى مستحلب الماء في الزيت ويتم التحويل بواسطة استعمال تحريك ميكانيكي مما يؤدي ذلك الى تجمع الحبيبات الدهنية وتكوين الزبد وتتم خدمة الحبيبات الدهنية الذي تحرر الدهن السائل بدرجة حرارة الغرفة واعتمادا على درجة الحرارة وعلى طريقة الرصانة ومدى الخدمة، فإن الدهن السائل يثل 50-95% من الدهن الكلي والدهن السائل يشكل حالة مستمرة الذي فيها حبيبات الدهن او بلورات الدهن ومواد الغلاف وقطيرات الماء والفقااعات الهوائية الصغيرة في حالة منتشرة ويمكن اضافة كلوريد الصوديوم بنسبة 2% لتحويل الطعم اكثر من ان تكون مادة حافظة ويذاب الملح المضاف في قطيرات الماء ليعطي 12% ملح في الرطوبة الذي يحتوي البكتريا الملوثة، القشطة المستعملة في صناعة الزبد يجب ان تكون طازجة في اس هيدروجيني 6,6 او منفحة أي متخمرة في اس هيدروجيني 4,6، فالقشطة الطازجة fresh cream هي القشطة الحلوة sweet cream والقشطة المنضجة ripened cream هي القشطة المتخمرة fermented cream الذي تنتج زبد قشطة حلوة او زبد قشطة ناضجة على التوالي، زبد القشطة الحلوة اكثر شيوعا في الدول الذي تتكلم الانكليزية الا ان زبد القشطة المنضجة الذي يكون متخمر بواسطة بكتريا طبيعية ويمكنها تحسين نوعية المنتج باستعمال بادئ من بكتريا حامض اللاكتيك المنتخبة الذي تنتج حامض اللاكتيك من سكر اللاكتوز وثنائي الخلات من حامض الستريك.

(7) التعتيق Ageing: يحصل تبلور حالة الدهن بسبب ضعف قوة التداخلات المحبة للدهن بين البروتين - الدهن مما يحصل امتصاص غلاف البروتين بدلا من جزيئات البروتين الغروية من سطح حبيبات الدهن مما يحصل استبدال البروتين بواسطة المواد الفعالة سطحيا وبوجود المواد المستحلبة، فإن تبلور الدهن وامتصاص البروتين يزداد نتيجة زيادة تجمع حبيبات الدهن وتداخلها مع الخلايا الهوائية في حالة التحريك خلال الخفق للقشطة المعتقة.

(8) **قابلية الخفق Whippingability**: تؤدي قابلية الخفق في القشطة الى امتصاص الطبقة المستحلبة - البروتين في منطقة تداخل الدهن - الماء الذي تساعد في قابلية ثبات الرغوة وفي القشطة المخفوقة، فأن محتوى البروتين ضروري لثبات تداخل المصل/الهواء، فأن 40% فقط من البروتين الكلي في القشطة لازمة لثبات الفقاعات الهوائية وان تداخل غلاف حبيبة الدهن - البروتين عامل مهم في خليط الايس كريم والذي يؤدي الى تكوين الرغوة في القشطة المرغوبة.

(9) **سحب الماء Dehydration**: الحالة الفيزيوكيميائية للدهن في الحليب المجفف لها تأثير على قابلية الترطيب wettability وقابلية الانتشار dispersibility للحليب المجفف عند اعادة الذوبان اعتمادا على عمليات التصنيع حيث يتم تشقق او ازالة كلية للغلاف مما يؤدي ذلك الى تكوين دهن حر، ارتفاع مستوى الدهن الحر في الحليب المجفف بطريقة الاسطوانات ناتج عن تأثير درجة الحرارة المرتفعة الذي يتعرض لها يطح الاسطوانات والى التأثير الميكانيكي للسكاكين القشط.

(10) **الانجماد**: يؤدي الانجماد الى عدم ثبات جميع معقدات البروتين - الدهن فأن الانجماد للحليب أو القشطة ناتج عن تلف غلاف حبيبة الدهن الذي يسبب عدم ثباتها بسبب التغيرات الفيزيوكيميائية نتيجة سحب الماء من معقدات البروتين - الدهن الا ان بعض التلف الفيزيائي يسبب تكوين بلورات ثلجية ويتناسب مدى التلف مع تركيز الدهن وارتفاع مستوى الدهن في القشطة مما يؤدي ذلك الى عدم ثبات الدهن نتيجة الانجماد ويحصل تفكك الليبيدات البروتينية الطبيعية بالاضافة الى تداخلات البروتينات الدهنية المحفزة الذي يحصل تفككها خلال الانجماد وسحب الماء من القشطة والية ازالة قابلية الثبات الذي تتضمن حالة الماء المرتبط في القشطة، فأن فقد او تغير الماء المرتبط خلال الانجماد يسبب تغيرات فيزيوكيميائية غير مرغوبة في معقدات الليبيدات - البروتين أو البروتين - البروتين، الحليب المجمد حساس الى تطور الطعم المتأكسد وتسخين الحليب فوق درجة حرارة البسترة والتجنييس للحليب قبل الانجماد من الوسائل الفعالة لمنع الطعم المتأكسد وهو يسبب تلف ميكانيكي لحبيبات الدهن الذي تزداد مع الزيادة في حجم بلورات الثلج ويبقى مستحلب الدهن ثابت عندما يجمد الحليب المجنس، درجة انفصال الدهن في الحليب المركز المجمد منخفضة بسبب ارتفاع محتوى المواد الصلبة الذي يمنع استحلاب الدهن ويحصل تطور الطعم المتأكسد خلال الخزن المجمد للقشطة الذي يقلل من قابلية تقبلها من قبل المستهلك لأن تجميد القشطة يسبب اضطراب مستحلب الدهن فالانجماد السريع يقلل من ازالة مستحلب الدهن مما يؤثر على القوام والنسجة، وانجماد الزبد يسبب

تأثيرات قليلة على صفاته، فالانجماد السريع لا يسبب تلف في الطعم بسبب تصلب جزء كبير من الدهن وتكوين بلورات صغيرة جدا مع زيادة في صلابته وتزداد صلابة الزبد خلال الخزن، تجميد وانصهار الحليب المجمد يحدث بعض التغيرات في النوعية الحسية قبل ازالة قابلية ثبات الدهن ويمكن ازالة ثبات مستحلب الدهن عند انجماد الحليب المكثف اما تجميد الاجبان يسبب هدم في القوام والنسجة والصفات التركيبية الذي تحدث بسبب تكوين بلورات ثلجية، ويمكن تقليل التلف بالانجماد السريع وتجنيس وبسترة المنتج قبل الانجماد والخزن بدرجة حرارة منخفضة -30م وتجنب التغيرات في درجة الحرارة خلال الخزن.

### تداخلات البروتين – اللبيدات في الحليب ومنتجاته

تحصل تداخلات بين البروتينات واللبيدات في المنطقة السطحية الماء/الهواء أو الماء/الزيت والذي تكون مهمة في العديد من الظواهر الغروية منها صفة الاستحلاب، صفة سعة تكوين الرغوة، قابلية ثبات الرغوة وقابلية ذوبان المركبات غير الذائبة وتقدر التداخلات التركيب البنائي الذي له تأثير على بعض الصفات وخاصة النسجة واهمية التداخلات تبين:

1. فهم صفات وسلوك العديد من منتجات الالبان.
2. تطور المنتجات مع طول قابلية الحفظ خلال النقل والخزن.
3. السيطرة على ظروف العمليات التصنيعية خلال صناعة منتجات الالبان.
4. زيادة مجال الاستفادة من بروتينات الشرش والكيزين.

**نظ تداخلات البروتين – اللبيدات:** تلك بروتينات الحليب العديد من الاحماض الامينية المحبة للماء والمحبة للدهن كل واحد منها سببه الفات تجاه الحالات القطبية وغير القطبية في نظام الاستحلاب والذي تسلك صفات سطحية ومن العوامل المؤثرة على تداخلات البروتينات – اللبيدات هي:

1. هيئة البروتين مثل مواقع الارتباط المتعدده وهيئة الفراغية configuration.
2. تداخلات البروتين – البروتين.
3. القطبية بين المجاميع المتعاكسة.
4. الترتيب الفراغي لحالة اللبيدات الناتج عن تداخلات الدهن – الدهن.

نوع المجاميع الرأسية: تكون الفوسفوليبيدات القطبية والكلسيريدات الاحادية والثنائية والكولسترول والاحماض الدهنية والكلسيريدات الثلاثية العالية غير القطبية واثيرات الكولسترول وبيتا كاروتين والاحماض الدهنية طويلة السلسلة بالاضافة الى السلاسل الهيدروكربونية في الليبيدات وفي المجاميع الجانبية من الاحماض الدهنية لتكوين أنواع من الاواصر بينها .

تداخلات الفوسفوليبيدات مع البروتينات: تحدث تداخلات بين الفوسفوليبيدات والبروتينات سببها هو :

1. الاواصر أو القوى الالكتروستاتيكية: الارتباط الالكتروستاتيكي ناتج عن تجاذب بين مجاميع الفوسفات سالبة الشحنة ومجاميع البروتين موجبة الشحنة مثل الكولين ومجاميع سالبة الشحنة مثل الاسبارتيك.
2. التداخلات القطبية: يمكن ثبات المعقدات بواسطة تداخلات قطبية بين dipoles الدائمة والمستحدثة.
3. تداخلات محبة للدهن hydrophobic: وهي تداخلات تحدث بين الاجزاء القطبية من الجزيئة وتعتبر منطقة الهيدروكربونات المضطربة من المتطلبات للاواصر المحبة للدهن مع البروتينات.
4. الاواصر الهيدروجينية: هذا النوع من الاواصر يكون ثانوي وهي مهمة بشكل غير مباشر ويحدث التداخل من خلال الرؤوس القطبية للبيدات وبين السلاسل الجانبية القطبية للبروتينات بسبب الاواصر الهيدروجينية.
5. الجسور الملحية: تتضمن تكوين جسور ملحية عن طريق العناصر ثنائية التكافؤ مثل الكالسيوم.
6. قوى فان در فال: يحدث تداخل بين المجاميع القريبة من بعضها .

تداخلات الدهن - البروتين: تحدث تداخلات الدهن - البروتين ليست بسبب الطبيعة المحبة للدهن حيث يحدث تداخل اولي بين بروتين الغلاف peripheral والبيدات ثنائية الطبقة قد تكون الالكتروستاتيكية تليها ادخال محدود للاحماض الامينية غير القطبية بين الهيدروكربونات في الليبيدات وتكوين معقد حبيبة الدهن - حبيبة دهن الحليب خلال التجنيس الذي يثبت بواسطة قوى فان در فال والاواصر المحبة للدهن ويمكن تقسيم التداخلات بين البروتينات - الليبيدات الى .

1. ارتباط جزيئات الدهن الى جزيئات البروتين من خلال مواقع التفاعل المميزة: أنواع العديد من مواقع الارتباط الذي يحدث فيها تداخلات لها تأثير على الصفات الفيزيائية مثل ارتباط الاحماض الدهنية طويلة السلسلة مع البيومين المصل.
2. التداخلات المميزة بواسطة ارتباط البروتين مع جزيئات الدهن في ارتباط مع اللبيدات الاخرى لتكوين معقدات اللبيدات - البروتينات لغلاف حبيبات الدهن والذي تتضمن:

أ. تداخلات الكيزينات مع اللبيدات وهي ارتباط تالتركيب البنائي غير المنظم hydrophobicity المزدوج مع كبريتات منخفضة الوزن الجزيئي للانتشار في المنطقة السطحية بين الزيت/الماء بسبب النشاط المرتفع لالفا - اس - كيزين وبيتا - كيزين والذي لها القدرة ان تحمي قطيرات الدهن تجاه التكتل وتعتبر الكيزينات وخاصة بيتا كيزين الاكثر محبا للدهن من بروتينات الحليب الفرز الذي يملك الفه عالية تجاه الدهن والذي مقتص في منطقة اتصال الزيت - الماء بسرعة وكفاءة عالية بينما يكون كبا كيزين اكثر كفاءة وفعالية في حفظ او منع التماسك من بيتا .

ب. تداخلات بروتينات الشرش مع اللبيدات حيث يحصل تداخل بين بيتا - لاكتوكلوبوليونات والفا لاكتالبيومينات مع اللبيدات ثنائية الشحنة والحمضية وغير القطبية تحت تأثير بعض الظروف فالاحماض الامينية من 6 - 17 في الفا - كيزين ومن 130-143 في بيتا كيزين تملك صفات hydrophobicity ويمكن لحبيبات غلاف حبيبة دهن الحليب ان تكون معقد مع بيتا لاكتوكلوبوليونات وخاصة في المنطقة المحبة للدهن في اللبيدات ويحصل فقد بروتينات غلاف حبيبة الدهن عند تسخين الحليب وتحصل دنثرة البروتينات الحبيبية بواسطة تحطيم الروابط ثنائية الكبريتيد مما يسبب ذلك زيادة النشاط السطحي حيث يحصل ارتباط الفا لاكتالبيومين مع الاحماض الدهنية طويلة السلسلة مثل البالميتيك الموجود بكمية مناسبة في فوسفوليبيدات وكليسيرول الاسيل الثلاثي في غلاف حبيبة الدهن مما يزيد من ارتفاع الاس الهيدروجيني من 6,5-8,7 والذي يقل مع زيادة القوة الايونية ويحصل امتصاص بيتا لاكتوكلوبوليون بقوة الى الدهن المستحلب في الوسط القلوي حيث يرتبط مع اللبيدات ذات السلوك الحامضي - القاعدي في اس هيدروجيني اكثر من 7، يرتبط الفا لاكتالبيومين مع اللبيدات بقوة في الوسط الحامضي من الوسط المتعادل او القلوي حيث تعتمد التداخلات على الاس الهيدروجيني، ان قابلية امتصاص الفا لاكتالبيومين وبيتا لاكتوكلوبوليون على اللبيدات اقل من الكيزينات

لأن الكيزينات خالية من روابط ثنائية الكبريت وان الكيزينات هي من بروتينات الحليب المحبة للدهن والذي تلتصق مع الغلاف كما ان الكيزينات تخفض من الشد السطحي اسرع من بروتينات الشرش، وتزداد الفة البروتينات للامحاض الدهنية كالاتي الفا لاكتالبيومين اقل من الفا - اس - 1 - كيزين والكيزين الكلي اقل من بيتالاكتوكلوبولين وبروتينات الشرش.

**العوامل المؤثرة على تداخل اللييدات- البروتينات:** يحصل ادمصاص بروتينات الحليب وخاصة الكيزينات بقوة في منطقة تداخل الزيت - الماء او الهواء - الماء وبعد ادمصاص يحصل تثبيت المستحلب او الرغوة الناتجة بواسطة فعل ميكانيكي لحماية قطيرات الدهن او الفقاعات الغازية ومن تلك العوامل هي:

1. **قابلية ثبات المستحلب:** ثبات المستحلب هو احد العمليات الذي يتم فيها تغير عدد وترتيب قطيرات الدهن ومن اليات قابلية الثبات الرئيسية الذي تؤدي ظهور العيوب في المنتج هي تكوين طبقة القشطة واندماج coalescence والتكتل Flocculation وقابلية الثبات الاولية لمستحلب الالبان يحصل عليه من خلال الغشاء الحيوي للبروتين - اللييد في الحليب والقشطة الطازجه أو بواسطة الطبقة الممدصة لبروتينات البلازما وبصورة خاصة الكيزين في الحليب والقشطة المجنسه وفي معظم مستحلبات الالبان المصنعة ويمكن زيادة صفات الاستحلاب للبروتينات بوجود الفوسفوليبيدات وقابلية ثبات القشطة للمستحلب المحضر من بروتينات الشرش يعتمد على كمية وصفات البروتين الممدص على سطح حبيبة الدهن وتلعب الصفات المحبة للدهن في بروتينات الحليب دوراً مهماً في نشاط الاستحلاب.

2. **قابلية ثبات الرغوة:** ادمصاص البروتينات من الصفات المهمة في حجز الخلايا الهوائية وقابلية الثبات لا تتم بواسطة غشاء البروتين الممدص فحسب، بل بواسطة حبيبات الدهن المتجمعة أو جزيئات السكريات المتعددة المرتبطة، امتصاص البروتينات من العوامل المهمة في حجز الخلايا الهوائية الا ان طول الوقت لقابلية الثبات لا يمكن ان يتم بواسطة امتصاص اغشية البروتين فقط بل يتم بواسطة التجمع جزئياً لحبيبات الدهن أو ارتباط السكريات المتعددة.

## تأثير عمليات التصنيع على تداخلات اللبيدات - البروتينات

1. **التسخين:** تسخين الحليب أو القشطة يحفز تداخل مواد غلاف حبيبة الدهن مع مكونات الحليب الفرز وخاصة بيتالاكتوكلوبوليين وكابا كيزين، فأن مستوى دمج تلك المكونات إلى الغلاف يعتمد على مدى المعاملات الحرارية ويمكن ارتباط مكونات الحليب الفرز إلى البروتينات الدهنية كنتيجة لهدم الغلاف خلال التسخين مما يفسح المجال للبروتينات أن ترتبط إلى سطح الدهن المعرض مما يسبب استبدال الببتيدات المتعددة المفقودة خلال التسخين كما يمكن لمكونات الحليب الفرز أن تكون طبقة من البروتينات المدنطرة فوق سطح غلاف حبيبة الدهن خلال التسخين، يحصل تكوين معقد بين مكونات غلاف حبيبة الدهن وبيتالاكتوكلوبوليين عن طريق اواصر ثنائية الكبريت - السلفاهيدريل فأن كابا كيزين الذي يكون معقد مع بيتالاكتوكلوبوليين خلال التسخين ممكن أن يوجد بشكل معقد ما في أغلفة الحليب المسخن أو يتداخل مباشرة مع مكونات غلاف حبيبة الدهن، تسخين القشطة بطريقة UHT بدرجة أقل 125م ناتج عن ترسيب بروتينات الشرش على مواد غلاف حبيبة الدهن مما يؤدي ذلك إلى تكوين معقد حيث أن بروتينات الشرش تحمل شحنة موجبة والذي يؤدي ترسيبها إلى زيادة الشحنات السالبة على مواد غلاف حبيبة الدهن مما يثبت ذلك من المستحلب تجاه الاندماج والتماسك بينما بدرجة حرارة أكثر من 125م فأن التفاعل الذي يسبب تحطيم الفوسفوليبيدات أو فقد الغلاف يساعد على تثبيت المكونات فوقها مما يزيد من قابلية ثبات الغلاف بواسطة تكوين البروتينات مما يؤدي إلى إزالة قابلية ثبات مواد الغلاف وخلال التحقيم يحصل تفكك حبيبات الكيزين إلى كيزينات فرعية لتكوين معقد الذي يغلف الحبيبات الدهنية وتسخين الحليب المعاد الارتباط لا يغير من قابلية ثبات الاندماج إلا أنه ناتج عن تجمع الكيزين فوق حبيبات الدهن بسبب التخثر الحراري للكيزين ويسبب التسخين في انخفاض في قوة التداخل بين الكيزين والدهن الذي تتكون خلال الاواصر المحبة للدهن عند تجنيس الحليب والقشطة.
2. **التجنيس:** يحصل انفصال جزيئات الكيزين وحبيبات الدهن قبل التجنيس إلا أنها تكون معقدات بعد التجنيس ويحصل تفكك جزئي للحبيبات بسبب ضغط التجنيس الذي يجعل مواقع الهيدروكربون حساسة للارتباط مع الدهن مما تكون تجمع الدهن - الكيزين بعد التجنيس حالا ويحصل تداخل الكيزينات الممدصة على سطح الحبيبات المتكونة حديثا مع الجزء الدهني وخاصة الفوسفوليبيدات حيث يلتص بيتا كيزين في منطقة تداخل الزيت - الماء ويتكون الغلاف في الحليب المجنس من مكونات الغلاف،

الكيزينات وبروتينات الشرش مما تسبب ثبات حبيبات الدهن المتكونة في الحليب المجنس ويزداد تكوين معقد البروتين - الدهن مع زيادة ضغط التجنيس، محتوى الدهن، التركيز والكالسيوم المضاف لغاية 10 ملي مول وتحصل التغطية الجزئية لحبيبات الدهن مع حبيبات الكيزين مما يؤدي ذلك الى تجمع حبيبات الكيزين مثل التنفيح والتحميض أو التسخين بدرجة حرارة عالية.

3. التركيز: يؤدي تركيز الحليب الى تغير في تركيب حبيبة الكيزين بسبب الزيادة الكبيرة في كمية الدهن المرتبط وتكوين معقد البروتين - الدهن وهي زيادة كبيرة في كمية الدهن المرتبط ومعقد الدهن - البروتين المتكون مما يصبح اساسي.

4. التعتيق: يحصل تبلور الدهن في خليط الايس كريم خلال التعتيق بسبب الضعف في قوة التداخلات المحبة للدهن بين البروتين والدهن، يزداد تبلور الدهن وترسيب البروتين مع زيادة تجمع الحبيبات الدهنية والتداخل مع الفقاعات الهوائية خلال صناعة الايس كريم، تساعد مواد الاستحلاب على تبلور الدهن وامتصاص البروتين.

5. الانجماد: ثلث محتوى الدهن في الايس كريم موجود بشكل معقد بروتين - دهن ثابت ذات كثافة عالية والذي يتضمن اللييدات القطبية، يحصل تفكك تداخلات البروتينات - اللييدات الطبيعية بالاضافة الى البروتينات - اللييدات المحفزة عند الانجماد الحاد وازالة الماء والية ازالة الثبات تتضمن حالة الماء المرتبط في المعقد فأن فقد أو تغير الماء المرتبط خلال الانجماد يسبب تغيرات غير مرغوبة في الصفات الفيزيائية والكيميائية لمعقد البروتينات - اللييدات أو البروتينات - البروتينات.

**تأثير تداخلات البروتينات - اللييدات على بعض الصفات المهمة في الحليب: اعادة تكوين الغلاف لحبيبات الدهن وتكوين اماط جديدة من الارتباطات نتيجة العديد من العمليات التصنيعية للحليب لها تأثير على قابلية ثبات وصفات الحليب ومنتجاته ومنها تكوين الهلام وقابلية ثبات الاكسدة المحفزة بواسطة الضوء أو المعادن أو الحساسية للتغيرات المحفزة بالانزيمات أو الصفات الريهيولوجية لمنتجات الالبان المتخمرة ومن الصفات المهمة هي:**

1. تكوين طبقة القشطة: يكون الحليب المبرد الطازج غير المجنس حساس جدا الى تكوين القشطة بسبب تكتل حبيبات الدهن الذي تتماسك مع بعضها بواسطة جسور تتكون بواسطة تجمع البروتينات شبه الحبيبية الذي تتداخل مع البروتينات الدهنية في الغلاف ويعيق تجنيس الحليب من تكوين طبقة القشطة لأن الغلاف الجديد لا يؤدي



الى تكتل الحبيبات الدهنية ويحدث تكوين طبقة القشطة تحت تأثير تجمع حبيبات الدهن المحفزة بواسطة تسخين الحليب المجنس.

2. قابلية الخفق: تؤدي قابلية الخفق في القشطة الصناعية الى تكوين طبقة مستحلب - بروتين هجين مدصّة في منطقة تداخل الماء - الزيت الذي يساعد في قابلية ثبات الرغوة، ففي القشطة المخفوقة فأن محتوى البروتين أكثر من المطلوب لثبات منطقة تداخل الهواء - المصل وان حوالي 4% من البروتين الكلي في القشطة ضروري لثبات الفقاعات الهوائية فأن تداخل الكلسيريدات الاحادية - البروتين من الصفات المهمة في تركيب الايس كريم لأنها تؤدي الى تكوين الرغوة في المنتج، ان الكلسيرون احادي الستريت المستعمل كمستحلب في صناعة الايس كريم يتداخل بطريقة ما مع الكيزين والطبقة الاحادية الناجمة عن خليط الكلسيرون احادي الستريت مع كيزينات الصوديوم موجود في منطقة تداخل المصل الدهن كما ان اضافة كيزينات الصوديوم في خليط الايس كريم يزيد من الريح في الايس كريم.

3. التجفيف والتجميد ومقاومة الانصهار: تكوين الايس كريم من العمليات المعقدة الذي فيها منطقة تداخل الماء - الهواء او الماء - الزيت تتنافس لامتصاص المكونات الفعالة سطحيا، فالانجماد والتهوية خلال صناعة الايس كريم تؤدي الى ازالة الجزئية لثبات مواد غلاف حبيبة الدهن بسبب تجمع الحبيبات حول الفقاعات الهوائية الذي لها علاقة مع استساغة الايس كريم، افضل مقاومة انصهار للايس كريم المجمد في مدى متوسط من ازالة ثبات الدهن لأن البروتينات تخفض من الشد السطحي والامدصاص في منطقة التداخل لتكوين غلاف له القدرة ان يسمح للاندماج الجزئي خلال الانجماد، كيزينات الصوديوم تنتج مستحلب الذي يكون ثابت جدا لانتاج الدرجة المرغوبة من ازالة ثبات الدهن في صناعة الايس الكريم، بروتينات الشرش تقلل من الشد السطحي أكثر من الكيزينات ويمكن السيطرة على ازالة استحلاب الدهن مع زيادة لزوجة الخليط وزيادة الجفاف عند الانجماد في الايس كريم المجمد بواسطة:

- أ. تحديد الكيزين في سطح حبيبات الدهن بواسطة تجنيس الدهن بوجود جزء فقط من المواد الصلبة الكلية.
- ب. زيادة تركيز بروتينات الشرش في سطح حبيبات الدهن بواسطة اضافة مركز بروتين الشرش الى الخليط.

ج. اضافة المستحلب يساعد في السيطرة على ادمصاص البروتينات الغير محبة للماء الذي تضعف من ثبات المستحلب المتكون الضعف الذي يمكن تحطيمه بسهولة ويمكن الحصول على التركيب والنسجة المرغوبة في الايس كريم المجمد بوجود مواد كيميائية فعالة سطحيا اللازمة للمثبتات والمستحلبات المضافة، الايس كريم المصنع بالتجميد المستمر يكون صلب بسبب التغيرات في غشاء البروتين المذتر الذي يغلف حبيبات الدهن والفقااعات الهوائية.

4. قابلية الثبات الحراري: يؤثر تداخل البروتين - الدهن على قابلية الثبات الحراري لمنتجات الالبان حيث ان caprylate المرتبط الى البيومين المصل ثابت تجاه الحنطرة بواسطة الحرارة، للتجنيس تأثير قليل على قابلية الثبات الحراري للحليب ان انه يجعل القشقة والحليب المركز اقل ثبات حراري وهذه المشكلة تظهر خلال صناعة المنتجات المعقمة مثل الحليب المبخر والقشقة المبسترة، فأن القشقة المجنسة تكون تريش في القهوة الساخنة كما انها عرضة الى تخثر الكيزين الذي يغطي حبيبات الدهن خلال التعقيم بطريقة UHT غير المباشرة وخاصة بدرجات حرارة تزيد عن 135م ولحل هذه المشكلة لابد من تجنيس القشقة بعد التعقيم وتقل قابلية الثبات الحراري للحليب المعاد ارتباطه recombined milk مع زيادة تركيز البروتين السطحي كنتيجة لظروف التجنيس وازالة بروتينات المصل قبل التجنيس ناتج عن انخفاض في قابلية الثبات الحراري مع زيادة ادمصاص الكيزين في منطقة اتصال الدهن المصل.

5. الصفات الفيزيائية: تداخل دهن الحليب مع البروتين في هلام الحليب المخثر يعتمد على الخواص السطحية لحبيبات الدهن وتأثير دهن الحليب على مطاطية الجبن له علاقة مع التداخلات بين غلاف حبيبات الدهن وبروتين الجبن وارتفاع محتوى الدهن في الجبن المطبوخ ناتج عن تحديد تكوين معقد البروتين الذي يزيد من درجة تكوين الببتيدات ويقلل من تكوين القشقة وهذا ما يبين دور ارتباطات البروتين - الدهن على قوام ونسجة الجبن المطبوخ وتتأثر متانة القشقة الحامضية بواسطة التجنيس وهذه المنتجات أكثر متانة عندما الكيزين يغطي حبيبات الدهن وتساهم في تكوين الغلاف بينما تتشقق حبيبات الدهن الطبيعية فأن الكيزين يكون بقع ضعيفة في الهلام وهلام المنفحة المتكون خلال صناعة الجبن يصبح أضعف من الحليب المجنس، الحليب المجنس المرشح يعطي خثرة أكثر تماسك مقارنة الى الخثرة المصنعة من الحليب غير المجنس وهذا ما يعزى الى تداخل حبيبات الدهن مع البروتينات في الخثرة بينما التجمعات

الحبيبة في الحليب غير المجنس يكون خثرة بروتينية أكثر من مكونات تركيبية ومحفز معقد البروتين - الدهن بواسطة التجنيس.

6. تكوين الهلام: تتداخل لبيدات الحليب مع البروتينات في الهلام مع اختلاف محتوى بروتينات الشرش والمواد الصلبة والذي يعزى الى النسجة في منتجات الحليب الجديدة مثل الجبن الطازج والجلي، التجنيس من العوامل الرئيسية لتكوين الهلام وتزداد متانة الهلام المحفز حرارياً مع زيادة دقة المستحلب وتجانسة والتأثير الناضج لدهن الحليب على تكوين هلام بروتين الشرش، في هلام الحليب الحامض فان حبيبات الدهن تعمل كمادة مالئة ومشاركة لتكوين حبيبات الدهن - الكيزين الذي تزداد بالتسخين والتداخلات الالكتروستاتيكية تلعب دوراً مهماً في تركيب الهلام ويختلف الهلام مع اختلاف الصفات الفيزيائية والتركيبية الذي تعتمد على التركيب الكيميائي والاس الهيدروجيني والتسخين.

7. الانشطة التأكسدية وتحليل الدهن مائياً: تحصل اعادة في تكوين غلاف حبيبة الدهن كنتيجة للتجنيس مما يؤدي ذلك الى زيادة نشاط التفاعلات الكيموضوئية وتحلل الدهن مائياً فالحليب المجنس أكثر مقاومة الى التلف التأكسدي المحفز بالنحاس ومن المحتمل ان يكون تركيب الغلاف بطريقة ما يجعل النحاس مثبت مما يجعل النحاس غير قادر ان يساهم في مسلك الاكسدة في حالة التحفيز الاعتيادي او ممكن ان يكون ناتج عن تخفيف مواقع الفعالة الحساسة مثل الفوسفولبيدات على سطح الغلاف ويمكن تأثير تقسيم المعادن الثقيلة بين الزبد والحليب الخض بواسطة الدنترة لمعقد البروتينات الدهنية خلال بستر القشطة، المعاملات الحرارية أكثر من 80م ناتجة عن ازالة ارتباط نحاس الغلاف وخاصة المرتبط مع البروتينات الدهنية الممدصة.

8. ظهور مشاكل في الطعم: يتكون معقد البروتين - الدهن كنتيجة للتداخلات المحفزة حرارياً بين بيتا لاكتوكلوبيولين، كازا كيزين ومكونات غلاف حبيبة الدهن خلال صناعة الزبد الذي يكون مادة اساسية لعمل انزيم اللايبيز مما يساهم ذلك في مشكلة ظهور طعوم غير مرغوبة في الزبد حيث تحدث بلمرة الاحماض الدهني عديدة عدم التشبع وبلمرة مشتركة لمنتجات اكسدة اللبيدات مع البروتينات مما تلعب دوراً مهماً في قابلية حفظ الحليب المجفف الكامل.

9. انتاج الجبن: تكوين معقد اللبيدات - البروتينات في جبن الحليب المجنس ناتج عن انخفاض فقدان الدهن والبروتين في الشرش مما يسبب ذلك زيادة في انتاج الجبن.

## التحوير الحيوي Biomodification لدهن الحليب

يحتوي دهن الحليب احماس دهنية مشابه لما موجود في الاغذية الاخرى الا انها تختلف في نسبها وذات صفات وظيفية عندما تستعمل في الاغذية بسبب الصفات التركيبية المثالية ولتحسين الصفات الوظيفية لدهن الحليب لابد من اجراء بعض التحويرات عليا في الصفات الفيزيائية والكيميائية والوظيفية وارتباطات مكونات الدهن وعلاقتها في صناعة امثلجات والاجبان والحلويات والمعجنات والمحسنات الوظيفية للامحاض الدهنية من المصادر غير اللبنية المرتبطة مع الفوائد الوظيفية لدهن الحليب ويمكن اجراء التحوير الكيميائي لمكونات الدهون باستعمال تحلل مائي كيميائي واسترة داخلية *interesterification*، تقطير الاحماض الدهنية والكلسيريدات، التبلور، العشوائية والتجزئة والمعاملات الميكانيكية والتناظر من نوع *cis,trans* والهدرجة وسحب الهيدروجين والبلمرة والتبيض، فان تلك الوسائل تؤدي الى تحسين مصادر المواد الخام وتحسين عمليات التصنيع وتحلل حيوي للمنتجات وتقليل الطاقة واطاء المستخدم في الصناعة ويمكن استعمال طرق تقانات حيائية لتحوير دهن الحليب هي ميكروبيولوجية وانزيمية وتعتمد استعملات الدهن على صفاته الوظيفية في الغذاء وتأثيراته على الصحة والذي يمكن اجراء تحويرات عليا باستعمال الكائنات الحية وانزيماتها وخاصة انزيمات اللايبيزات وخواصها الذي لها علاقة مع الية عملها على دهن الحليب مثل التخصص، درجة الحرارة والاس الهيدروجيني لالية عملها ودرجة حرارة تثبيطها ومجال الاستفادة منها لتحسين الطعم وتقليل محتوى اللسيول وتركيبها البنائي وتحسين قابلية هضمها وتركيز الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع ولتحسين الصفات الوظيفية لدهن الحليب لابد من دراسة اصفات الفيزيائية والكيميائية والوظيفية وتحسين الصفات الوظيفية حيث تتم عملية اجراء تغيرات في الصفات الفيزيائية والكيميائية والوظيفية من خلال التحلل المائي الكيميائي والاسترة الداخلية وتقطير الاحماض الدهنية والكلسيريدات وعملية التبلور والتجزئة والمعاملات الميكانيكية والتناظر والهدرجة وزالة الهيدروجين والبلمرة والخلط حيث يمكن تحلل الكلسيريدات الثلاثية واعادة الاسترة الداخلية او الكيموحيوية حيث انه يتم وضع احماس دهنية خاصة في مواقع خاصة على الكلسيرول او على أي جزيئة اخرى مع استرة مجاميع الهيدروكسيل ويمكن تطبيق التقانات الاحيائية *biotechnology* لاجراء التحويرات الكيميائية لتحسين مصادر المواد الخام وتحسين عمليات التصنيع للحصول على منتجات عالية النوعية وتقليل استهلاك الطاقة وتقليل النواتج العرضية وهناك طريقتين يمكن استعمالها لتحوير دهن الحليب:

1. التقانات الاحيائية الميكروبيولوجية **microbial biotechnology**: يمكن الاستفادة من العديد من الاحياء المجهرية لا يضر الليبيدات المختلفة كمصدر للكربون والطاقة الذي تؤدي الى هدم كامل للدهون الى ثاني اوكسيد الكربون وماء ومعظم الدهون موجودة بشكل كلسيريديتات ثلاثية حيث تعمل الاحياء المجهرية على مهاجمة الاحماض الدهنية على الكلسيرونل مما يسبب ذلك تحريرها من الكلسيرونل لانتاج احماض دهنية حرة حيث يتم ايض الكلسيرونل عن طريق مسلك EMP ودورة حامض الستريك او كلايوكسيليت او استعمال مسلك تخليق الكلوكونز من مصادر غير كربوهيدراتية **gluconeogenesis** حيث ان الاحماض الدهنية واستراتها النشطة **CoA-ester** تطراً عليها اكسدة حلقة مما تحرر في كل دورة جزيئة واحدة من الخلات النشطة الذي يتم ايضها عن طريق دورة حامض الستريك ودورة كلايوكسيليت وبصورة عامة فان الاحماض الدهنية يطراً عليها اكسدة الفا، بيتا واوميكا حيث تعمل الاحياء المجهرية مثل اجناس **Candida** على تحليل الكلسيريديتات الثلاثية ونتاج احماض دهنية عن طريق مسلك معين لانتاج العديد من المركبات الوسطية مما ينتج عن ذلك دهون ذات صفات خاصة الذي يمكن استعمالها في الاغذية الذي يملك صفات غير مرضية ولا تنتج سموم او مواد فعاه حيويها وهي دهون ثابتة وراثيا وغير حساسة للبكتريفاج.

2. التقانات الاحيائية الانزيمية **enzymatic bioechnology**: تستعمل الانزيمات لتحويل التركيب البنائي والكيمياوي للاغذية منذ فترة طويلة حيث يمكن استعمالها في صناعة الدهون ومن تلك الانزيمات **glycerol ester hydrolases** او اللابيز الذي يشتق من مصادر مختلفة كالنباتات **castor bean, wheat germ** او الحيوانات **pregastic esterases, lingual lipases, pancreatic lipases** او الاحياء المجهرية كالفمائر، الاعفان والبكترياك والذي يتاثر عملها ونشاطها بالاس الهيدروجيني، درجة الحرارة، المادة الاساس، وجود الاملاح وانواع المواد المستحلبة حيث يمكن استعمال انزيم لايبيز **Candida rugero** بدرجة 30-40م لتحليل من 90 – 95% من الدهون والزيوت مع تركيز 10-20 % كلسيرونل في الحالة السائلة حيث تعمل الانزيمات على تحليل او تحويل احماض دهنية خاصة على الكلسيرونل ويحتاج التفاعل الى تركيز منخفض من المادة الاساس من 0,1-1% ودرجة حرارة 70م وتقليل النواتج العرضية ونتاج احماض دهنية حرة واسترة الاحماض الدهنية الى مركبات حاوية مجموعة امين او هيدروكسيل وتغير في الصفات الوظيفية والتغذوية مع انتاج مركبات هضم لان تلك التحويلات تنتج احماض ثنائية الكربوكسيل وحامض **azelaic acid**

عند تحليل الكلسيريدات الثلاثية مع انتاج احمض دهنية مع تخليق مركبات ذات تخصص فراغي أو تركيبي، الوظيفة الأساسية لانزيم اللايباز هو تحفيز تحليل الدهون وعندما ينخفض محتوى الرطوبة، فإن بعض اللايبازات تستمر في تحفيز التفاعلات وفي بعض مستويات الاسترة الداخلية يحصل تحليل الدهون مما يؤدي ذلك الى تغير تركيب الكلسيرول وعند تعرض دهن الحليب الى تحليل مائي بفعل الانزيمات الميكروبية تنتج انواع مختلفة من الاحماض الدهنية (جدول -51).

**تطبيقات دهن الحليب المحور:** الدهون المحورة حيويًا ذات تطبيقات مختلفة مثل زيادة الطعم وإزالة الكلسيرول وتحسين نوعية الدهن وتحسين قابلية الهضم وتركيز الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع:

1. زيادة الطعم: يمكن استعمال دهن الحليب المحور انزيمياً في تحسين طعم بعض المعجنات من خلال انتاج طعم يشبه الزبد وبالإمكان استبدال 35-40% من الدهون المهدرجة بواسطة زيت الزبد المحور انزيمياً إلا أنه يجب عدم استعمال بعض انزيمات اللايباز المنتجة من بعض الاحياء المجهرية مثل *Achromobacter Geotricum candidum lipolyticum, Penicillium roqueforti* بسبب تطور الطعم الصابوني والعفني في الخبز حيث ان طعوم التحلل المائي للدهن ذات طعم زبد قوي ويمكن انتاج منتجات قشبية محله مائياً ذات طعم يشبه

**جدول (51) الاحماض الدهنية المتحررة من دهن الحليب بواسطة لايبازات ميكروبية مختلفة (% من استرات المثل في الميكروبات ومن التركيب الكيميائي في الدهون الطبيعية).**

D	C	B	A	في الحليب	حامض دهني
Trace	Trace	Trace	Trace	4.1	C4:0
Trace	Trace	Trace	1.2	3.7	C6:0
3.1	1.0	1.3	1.9	2.9	C8:0
4.4	2.1	1.1	2.2	3.1	C10:0
3.2	3.2	1.9	1.0	3.4	C12:0
7.6	11.0	2.4	4.2	9.5	C14:0
2.2	2.8	1.0	-	3.6	C14:1
17.8	33.7	15.7	12.9	25.1	C16:0
2.1	1.2	3.3	-	3.0	C16:1
9.0	14.0	1.1	8.0	12.3	C18:0
47.9	28.7	61.0	47.4	15.0	C18:1
2.1	1.6	5.3	6.5	1.5	C18:2
1.2	0.8	5.9	8.1	0.5	C18:3

طعوم منتجات الالبان الطبيعية بواسطة معاملة القشطة الطازجة مع انزيم اللايبيز وتحلل دهن الزبد مائيا في القشطة يحرق بعض الاحماض الدهنية الحرة مثل البيوتريك والكابرويك والكابريليك والكابريك وللسيطرة على تطور الطعم في المنتج النهائي فإن القشطة المحللة مائيا تتعرض للحرارة لتثبيت انزيمات اللايبيزات ومنتجات القشطة المتخثرة والمحللة مائيا يتم تلقيحها بواسطة *Lactobacillus bulgaricus* لتطور الحموضة في القشطة قبل تحفيز تحلل الدهن مائيا *lipolysis* والمعاملة الحرارية لتثبيت البادئ والانزيم لانتاج كرامل الحلويات يجب خلط القشطة الجافة مع الماء ثم يليها اضافة عصير الذرة والملح والزيوت النباتية ثم طبخ الخليط بدرجة 10 1م واطافة الحليب المبخر ببطء مع التحريك واطافة Dariteen L-22 والطبخ بدرجة 17 1م قبل اضافة الفانيلا ثم تبريد الكرامل ويقطع ثم يغلف.

2. نزع الكولسترول **Decholesterolization**: يمكن الاستفادة من بعض التفاعلات لازالة او نزع الكولسترول من دهن الحليب حيث يعمل انزيم الريدكتيز على تحويل الكولسترول في دهن الحليب الى كوبروستيرون بسبب اختزال الكولسترول او اختزال الكولسترول الى نواتج هدمية مختلفة انزيا *cholecalciferol, precalciferol* ويمكن الاستفادة من الهندسة الوراثية لانتاج كميات كبيرة من الانزيمات المفيدة الاستعمال بواسطة اضافتها الى البادئ او بواسطة مهاجمة المواد المثالية او مرورها فوق دهن الحليب او بواسطة الشفرة الوراثية لبعض الانزيمات المنتجة الذي تضاف الى بكتريا حامض اللاكتيك المستعملة في التخثر والذي تحول الكولسترول تلقائيا ولا يمكن استعمال انزيم *cholesterol oxidase* بسبب المنتجات السامة الذي يولدها ويمكن استعمال الاحياء المجهرية المحورة وراثيا لانتاج الانزيمات المحللة للكولسترول ويمكن الاستفادة من ازالة الكولسترول من دهن الحليب.

3. اللبيدات المركبة بنائيا **structured lipids**: يعتبر الدهن من المواد المهمة في استساغة الغذاء وزيادة استهلاك الدهون له علاقة مع العديد من الامراض مثل تصلب الشرايين والسرطان لذلك لابد من اجراء بعض التحويلات على الدهون للحصول على منتجات صحية ويمكن الاستفادة من الكلسيريدات الثلاثية المركبة بنائيا في الوظيفة المناعية وموازنة النتروجين وتحسين تطهير اللبيدات من مجرى الدم وعند دمج اللبيدات المركبة بنائيا مع الكلسيريدات الثلاثية متوسطة السلسلة تستعمل في المجال الطبي لأداء الوظائف التالية هي تستعمل في معالجة المرضى في المستشفيات، تستعمل في معالجة الاشخاص المصابين بالكساح، تستعمل في تغذية الرياضيين.

4. تحسين قابلية الهضم: الأحماض الدهنية ذو 16 ذرة كربون أو أكثر تكون أقل امتصاص من الأحماض الدهنية غير المشبعة عندما تتم استرتها في المواقع الأول والثاني، فأن استرة نفس الأحماض الدهنية في الموقع الثاني تقتص بكفاءة عالية عندما تكون بشكل Sn-2-position وأحماض دهنية متوسطة السلسلة وبصورة خاصة C18:0, C10:0 في المواقع الأول والثالث عند استعمال 1,3-specific lipases وهي مركبات سريعة لانتاج الطاقة وتستعمل بعض الكليسيريدات الثلاثية في التطبيقات التجارية في التغذية السريرية عندما يكون الهدف هو انتاج موازنه نرجينية موجبة.

5. تركيز الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع: تطبق عندما يكون مرغوب زيادة تناول الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع فأن كمية كبيرة من الأحماض الدهنية غير المرغوبة يمكن استهلاكها كما هي في مستويات منخفضة في الدهون الطبيعية إلا أن تركيز الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع مولد لقابلية الثبات التأكسدية وانزيم الالايبيز له قدرة فريدة للتمييز بين الأحماض الدهنية على أساس موقع الاصرة المزدوجة والأحماض الدهنية طويلة السلسلة وهو ما يعطي تحلل مائي منتخب للزيوت الحاوية أحماض دهنية عديدة عدم التشبع مما تسبب تركيز الأحماض الدهنية مثل حامض اللينولينيك (C18:3 Ω 6) أو docosahexenoic acid (C22:6 Ω 3) في الكليسيريدات المتبقية ويستفاد من الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع من نوع Ω-3 و docosahexenoic acid و epicosapentenoic acid في التطبيقات الصيدلانية والصناعات الغذائية لأن تلك الأحماض الدهنية عندما توضع في المواقع الأول والثالث على الكليسيريدات يتم ايضها بسرعة أكثر بواسطة الجسم ويمكن انجاز ذلك بواسطة بعض سلالات microalgae الذي تنتج زيوت غنية بتلك الأحماض الدهنية.

### الاهمية الغذائية للبيدات

تكون اللبيدات مهمة من الناحية الغذائية وخاصة كمصدر لتحرير الطاقة بسبب التحليل الجزئي أو الكلي للكليسيريدات في القناة المعوية لتكوين كليسرول وأحماض دهنية حرة حيث أن الأمعاء الدقيقة هي الجانب الأساسي لهضم الكليسيريدات الثلاثية بسبب فعل الصفراء وافرازات البنكرياس فالصفراء نفسها لا تحلل الدهون لأن املاح الصفراء تظهر كعامل مستحلب للدهن الذي تذيب اللبيدات وتجعلها أكثر حساسية لنشاط انزيم



الليباز حيث يحصل تحليل الكلسيريدات الثلاثية بواسطة انزيم اللايباز البنكرياسي في الموقع الفموي، التحليل الكامل لا يكون عامل أساسي للامتصاص لأن بعض استرات الاحماض الدهنية تقاوم التحليل نتيجة نشاط اللايباز في الامعاء الدقيقة يحصل تحويل الدهن الى خليط معقد من الاحماض الدهنية الحرة بالإضافة الى كلسيريدات احادية وثنائية بشكل مستحلب ومعظم تلك المواد تنتقل خلال جدار الامعاء الدقيقة ويمكن تقسيم الليبيدات الى ثلاث مجاميع وظيفية هي:

أ. **الليبيدات التركيبية structural lipids**: وهي تلعب دوراً مهماً في التركيب البنائي الحيوي وهو يحمي الجلد بسبب تكوين طبقة محمية من الليبيدات السطحية مكونه من الكسيرول اسيل احادي، ثنائي و ثلاثي، استرات الشموع، الستيرولات، استرات الستيرول، اهيدروكربونات والاحماض الدهنية غير المؤسرة وتختلف الليبيدات في هذه الطبقة عن كل الليبيدات الاخرى بكونها تحتوي كميات مناسبة من الاحماض الدهنية الفردية والمتفرعة مع اصرة مزدوجة في مواقع غير اعتيادية والليبيدات من الجزء الداخلي للاغشية الخلوية يجهز عامل حماية للخلية الحية والبيئة فالكلايكوليبيدات هي من مكونات الاغشية الا ان تركيزها يعتمد على نوع الغشاء والانسجة الذي تقع فيها وهناك تداخلات قطبية بين الفوسفوليبيدات والمجاميع الايونية على البروتينات بالإضافة الى التداخلات المهيبة للدهن بين الاحماض الدهنية والاحماض الدهنية المحبة للدهن.

ب. **الليبيدات الايضية metabolic lipids**: يحصل تثبيت البيئة للتفاعلات الايضية في الاغشية والصفات المهمة للبيدات هي صفاتها الفيزيائية الذي تسمح للتدخلات بين الاعداد الكبيرة من الليبيدات وبين الليبيدات والبروتينات ويحصل تحرير الاحماض الدهنية متعددة عدم التشبع من ليبيدات الخلف والذي يتم نقلها بواسطة انزيمات معينة الى مواد شبه هرمونية تسمى البروستاغلاندينات ويحصل تحرير الاحماض الدهنية من الليبيدات المخزونة الى مركبات متأكسدة ويتم ايض الكولستيرول في الغدة الادريغالية لتكوين سلسلة من الهرمونات الستيرويدية وفي الكبد لتكوين احماض الصفراء الذي تفرز الى الصفراء الذي تكون مهمة في عمليات الهضم والامتصاص وهذه العمليات تظهر مشابة لما يحدث في المملكة الحيوانية الا ان البروستاغلاندينات، الهرمونات الستيرويدية و احماض الصفراء تختلف بين الاجناس المختلفة كما تساهم الفيتامينات الذائبة في الدهن في عمليات الايض مثل ايض الليبيدات والذي يمكن تخزينها في الكبد او الانسجة الدهنية.

ج. **ليبيدات الخزن storage lipids**: تتكون الاحماض الدهنية بشكل كلسيريدات بسيطة والذي تكون مصدر رئيسي للطاقة في اللبائن ويمكن التميز بين انواع الاحماض الدهنية مثل الاحماض الدهنية المؤسّرة في الكلسيريدات البسيطة والذي لها دور تركيبى بنائي والاحماض الدهنية المؤسّرة في الليبيدات القطبية وهي ليبيدات تحتوي احماض دهنية مشبعة وغير مشبعة احادية الاصرة ويتأثر التركيب الكيماوي لليبيدات الخزن بواسطة التركيب الكيماوي للاحماض الدهنية في الغذاء في الحيوانات غير المجترّة أو بواسطة النشاط التخمرى وهي ليبيدات مشتقة مباشرة من الغذاء أو تخلق من المولّدات الكربوهيدراتية في الانسجة الدهنية او في الحليب في الغدة اللبنية.

**قابلية هضم دهن الحليب**: تعرف بانها سرعة او مدى امتصاص الدهن بواسطة الجسم حيث ان دهن الحليب اكثر قابلية هضم من الدهون الاخرى ويعتبر دهن الحليب اكثر قابلية هضم من الدهون الاخرى مثل زيت الذرة، فول الصويا، عباد الشمس، زيت كبد الحوت، زيت الزيتون، قابلية هضم الزبد 95%، فأن سرعة امتصاص الدهن لها علاقة مع سرعة نمو الحيوان والسبب في زيادة قابلية الهضم لدهن الحليب فأن قابلية الهضم تعتمد على حالة الانتشار للدهن في الحليب، تركيب الاحماض الدهنية بالاضافة الى درجة الانصهار لأن معظم الاحماض الدهنية مقلّك درجة انصهار 45م لذلك فأن دهن الحليب اسهل هضم من الدهون الاخرى فهو اسهل امتصاص، السبب لقابلية الهضم لحبيبات الدهن هو وجود دهن الحليب بشكل حبيبات منتشرة في الحليب ثم تركيب الاحماض الدهنية لدهن الحليب كما ان درجة الانصهار عامل مهم لان هضم الاحماض الدهنية في دهن الحليب تكون سائلة مما تحصل درجة الانصهار لخليط من الاحماض الدهنية اقل من درجة حرارة الجسم، فأن قابلية الهضم للدهون الذي مقلّك درجة انصهار اقل من درجة حرارة الجسم والذي تكون 95% أو اكثر.

**علاقة قابلية الهضم مع الاحماض الدهنية**: يحتوي دهن الحليب نسبة مرتفعة من الاحماض الدهنية قصيرة ومتوسطة السلسلة الذي تكون اسهل امتصاص من الاحماض الدهنية طويلة السلسلة مما تجعل دهن الحليب اسهل هضمًا من الدهون الاخرى وتقدر درجة قابلية هضم دهن الحليب 99% بينما الدهون الاخرى اقل وتتأثر قابلية الهضم لدهن الحليب بواسطة موقع الاحماض الدهنية الفردية في الكلسيريدات الثلاثية الذي تهاجم اولا بفعل انزيم اللايبيز مما تعطي كلسيريدات ثنائية في الموقع الاول والثاني ثم يتبع ذلك تكوين كلسيريدات احادية في الموقع الثاني حيث يحصل امتصاص دهن الحليب بشكل احماض

دهنية حرة وكلسيريدات احادية في الموقع الثاني حيث ان توزيع الاحماض الدهنية الفردية في الكلسيريدات الثلاثية لدهن الحليب لا يكون عشوائي لان الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة وخاصة البيوتريك والكابريليك توجد في الوقع الاول والثالث بينما 54% من الميرستيك يشغل الموقع الثاني في الكلسيريدات الثلاثية، الحامض الدهني ذي 18 ذرة كربون او اكثر تشغل الموقع الثاني، دهن الحليب يحتوي اكثر احماض دهنية مشبعة من غير المشبعة في الموقع الثاني، حليب الام ياتل حليب الابقار الذي فيه الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة مثل كابرليك، ليوريك توجد في الموقع الثالث بينما البالمتيك يشغل الموقع الثاني، الاحماض الدهنية المشبعة غير المتناظرة تقع بصورة رئيسية في الموقع الخارجي (الاول والثالث) من الكلسيريدات الثلاثية اما الاحادية عديدة التشعب من نوع غير متناظر يشبة تماما للاشكال المتناظرة بسبب موقع الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة في المواقع الخارجية لذلك فهي تتحلل بفعل انزيم اللايباز اسرع من الكلسيريدات الثلاثية الذي تحتوي احماض دهنية اخرى في المواقع الخارجية، تلعب الاحماض الدهنية غير المشبعة دوراً مهماً في التغذية بسبب وجود الاحماض الدهنية الاساسية مثل اللينوليك والاركيديونيك الذي لا يمكن تركيبها في الجسم، بل تناولها أو تجهيزها بواسطة الغذاء، نقص الاحماض الدهنية الاساسية في الغذاء بسبب عاقبة في النمو، تغيرات الجلد، فقد الشعر، تغيرات في عمل الكلى، تغيرات في الغدد اللبنية، فقد التوازن المائي في الجسم، عاقبة التكاثر ثم اموت المبكر ففي الجسم يتم تحويل اللينوليك الى اركيدونيك الذي يكون اكثر فعالية حيويًا بسبب زيادة طول السلسلة الكربونية وتكوين اصرة مزدوجة اضافية حيث يكون النشاط الحيوي للاركيديونيك 30% اكثر من اللينوليك وهي الجزء المهم للدهون في الغلاف الخلوي وهو مولد للبروستاغلاندينات الذي تكون اكثر اهمية من الناحية الفسيولوجية، سرعة اكسدة الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة اكثر مقارنة مع متوسطة وطويلة السلسلة حيث ان 90% من حامض الكابريليك يظهر بشكل ثاني اوكسيد الكربون بعد ساعتين بينما فقط اقل من نصف حامض الستياريك الذي يثل خلال 18 ساعة السبب في ذلك لان بعض الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة تنتقل بواسطة مجرى الدم مباشرة الى الكبد عن طريق الوريد البوابي بينما الاحماض الدهنية طويلة السلسلة تبقى اطول في الدم وهناك علاقة بين تركيب الاحماض الدهنية في الغذاء ومحتوى الكولسترول في مصل الدم فالاحماض الدهنية غير المشبعة تزيد محتوى الكولسترول بينما الاحماض الدهنية عديدة عدم التشعب تقلل محتواه وزيادة محتوى الكولسترول له علاقة مع مرض تصلب الشرايين ويحصل امتصاص الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة من 4-10 ذرة كربون بواسطة الوريد البوابي الذي تجهز مباشرة

الى الكبد حيث تكون مهمة في الحليب بينما الاحماض الدهنية طويلة السلسلة فأنها تدخل عن طريق الدورة الدموية الى قناة التجويف الصدري وهي تدخل بشكل مؤسّر.

**دور الفيتامينات الذائبة في الدهن في التغذية:** يعتبر الحليب مصدر جيد لبعض الفيتامينات الذائبة في الدهن لأنه يجهز الكمية المثالية التي يحتاجها الجسم يوميا فأن الحليب ومنتجاته تجهز فيتامين A,D بكميات كافية تقدر من 12 – 45% و 5-20% على التوالي وحوالي 10% من E، فيتامين A موجود في الحليب بشكل مستحلب ينتقل الى الجسم بنفس الحالة الذي يوجد فيها في دهن الحليب حيث ينتقل عن طريق القناة اللمفاوية بشكل حبيبات دهنية بينما الكاروتين يتحلل الى فيتامين A قبل مروره خلال جدار الامعاء ودرجة الاستفادة من الكاروتين تعتمد على الكمية المهضومة وطبيعة الوسط الناقل ودرجة التشبع لناقل الدهن ومحتوى الدهن والبروتين في الغذاء ويمكن الاستفادة من فيتامين A اكثر عندما يرتبط مع البروتين ومحتوى فيتامين A في الزبد مرتفع بسبب ارتفاع محتوى الدهن، الكمية الذي يمكن تناولها باليوم هي 10 ملغم/يوم من فيتامين A، 30 ملغم/يوم من فيتامين E و 10 ميكروغرام/يوم من فيتامين D بينما المتطلبات اليومية من فيتامين E هي 6 ملغم/يوم والذي تزداد مع زيادة تناول الاحماض الدهنية غير المشبعة اما كمية فيتامين A معبر عنها Retinal هي ميكروغرام واحد الذي يكافئ 0,6 ميكروغرام من بيتا كاروتين اما المتطلبات اليومية من فيتامين K هي 0,03-0,1 ملغم/كغم من وزن الجسم، فيتامين A, K اقل حساسية للضوء بينما D, E لا تتأثر اطلاقا الا ان الفيتامينات الحساسة للاوكسجين مثل E, A بينما يكون D اقل حساسية اما K لا يكون حساس اطلاقا ومحتوى فيتامين E في الحليب المبستر يقل حوالي 43% وخلال الخزن وبوجود الضوء لمدة 4 ايام تسبب فقد في فيتامين A.

## المراجع

1. Allen ,J.C. & Humphries ,C.(1977) J.Dairy Res. ,44:495.
2. Allen ,J.C. & Wrieden,W.L.(1982 a) J.Dairy Res. ,42: 239.
3. Allen ,J.C. & Wrieden,W.L.(1982 b) J.Dairy Res. ,42: 249.
4. Anderson ,M. & Brooker ,B.E. (1988) Advances in Food Emulsions & Foams ,Dickinson ,E. and Stainsby ,G. (eds) ,Elsevier Applied Sciences ,London ,p.221.
5. Ani ,A.W. (1989) lipolyzed flavour.food prot. Deve ,3:17
6. Anon,(1989) Dairy Res. Review ,4: 2.

7. Anon(1992 a)low risk dairy products. Indian Dairyman ,44:506
8. Anon(1992b)Removal of cholesterol from milk fat. Indian Dairyman ,44:551
9. Anon(1993)Decholesterolization of milk fat. Indian Dairyman ,45:257
- 10.Astrup,H.N.;Baevre,L.;Vir-Mo,L& Ekern ,A.(1980) J.Dairy Res. 47:387.
- 11.Bachman,K.C. & Wilcon,C.J. (1977) J.Dairy Sci., 60suppl. ,1);61.
- 12.Badings,H.T. & Neeter,R. (1980) Netherlands milk & Dairy J. 34:9.
- 13.Bauhn,J.C. ;Franke ,A.A. & Gosel,G.S. (1976)J. Dairy Sci. ,59:825.
- 14.Bauman ,D.E. & Davis ,C.L.(1974).in Lactation.Vol.II,Larson ,B.L. and Smith ,V.R. (eds) Academic press,New York and London.p.31.
- 15.Berger,K.G. (1976) In ;Food emulsoions,Friberg ,S. (ed.) Marcol Dekker ,Inc ,New York ,p164.
- 16.Berger ,K.G. & White ,C.W. (1971 )J.Food Techn. 6:285.
- 17.Blond,G. ;Haury,E. and Lorient ,D. (1988) Dairy Sci. Abst. 51:4819.
- 18.Boekel,M.A.;Van ,J.S.& Folkerts,T. (1991) Milchwissenschaft , 46:758.
- 19.Bray,S.L. ;Duthie ,A.H. & Rogers ,R.P. (1977) J.Food Prot. ,40:586.
- 20.Brewington ,C.R.;Parks ,O.W. & Schwartz ,D.P.(1973) J.Agric. and Food Chem. ,21: 28.
- 21.Brown ,E.M (1984) J.Dairy Sci. ,67: 713.
- 22.Brunner ,J.R. (1962) J.Dairy Sci. ,45: 943.
- 23.Brunner,J.R.(1965)Physical equilibria in milk: the lipid phase: in Fundamentals of DairyChemistry,(eds B.H.Webb and A.H. Johnson), AVI publishing , phase ,CT,pp.403-505.
- 24.Brunner ,J.R. (1974)In: fundamentals of Dairy chemistry ,2<sup>nd</sup> ed. Webb ,B.H. ;Johnson ,A.H. & Alford,J.A. (eds.) ,AVI,publ. Co ,Inc ,Westport ,Connection ,p.474.
- 25.Buchman,W.(1990).In Food emulsions ,Larson ,K. & Fridberg ,S. (eds.) Marcol Dekker ,Inc. ,New York.

26. Burton ,H.(1969) Dairy Sci. Abstr. ,31:286.
27. Bushway,A.A. and Keenan ,T.W. ( 1978)Lipids,13: 59.
28. Chen,J.P. & Pai ,H.(1991) hydrolysis of milk fat with lipase in reversed micelles.J. Food Sci ,56: 234.
29. Christie,W.W.(1995)Composition and structure of milk lipids , in Advanced Dairy Chemistry ,Vol.2: lipids,2<sup>nd</sup> edn (ed. P.F. Fox), Chapman and Hall ,London ,PP.136.
30. Cremin,F.H and Power ,P.(1985)Composition and structure of milk lipids ,in Advanced Dairy chemistry.Vol. 2.lipids.2<sup>nd</sup> edn (ed P.F.Fox). Elsevier Applied Science. London ,pp.337-398.
31. Cullinane,N.,Aherne,S.,Connolly ,J.F. and Phelan ,J.A. (1984a) Seasonal variation in the triglyceride and fatty acid composition of Irish butter: Irish J. Food Sci. Techn. ,8 ,1-12.
32. Cullinane ,N. ,Condon,D. ,Eason,D et al (1984b) Influence of season and processing parameters on the physical properties of Irish butter.Irish J.Food Sci. Technol. , 8 ,13-25.
33. Dalgleish ,D.G.(1991) J.O Dairy Sci. ,74 (suppl.1) ,81.
34. Dalgleish ,D.G.& Banks,J.M. (1991) Milchwiss. ,46: 75.
35. Dalgleish,D.G.;Mauffret,A.;Rolfe,S.E. & Wosket,C.M. (1989c) J.Soc. Dairy Techn. ,42:18.
36. Deeth,H.C. & Fitz-Gerald,C.H. (1978) J.Dairy Res. 45:373.
37. Dils ,R.R. and Knudsen,J. (1980) J.Biochem. Soc. Trans ,8: 292.
38. Doelle,H.W.(1981) basic metabolic processes ;in biotechnology ,Vol 1 ed Rehm ,H.J. and Reed <G. Publ. Verlag ,Cheme Germany.p. 147.
39. Dickinson ,E.(1989) J.Dairy Sci. ,56: 471.
40. Dickinson,E.;Murray.B.S. & Stainsby,G. (1988 a) J.chem. soc. ,Faraday Transactions ,48: 871.
41. Dickinson,E.;Rolfs,S.E.&Dalgleish,D.G.(1988b)Food hydrocholoids ,2:397.
42. Erickson,D.R.;Dunkley,W.L.&Smith ,L.M. (1964)J.Food Sci. 29:269.

43. Fearon ,A.M. (1992) physico-chemical modification of cow ,s milk fat.In Food Tech.Inter. Europe ed. Tumer ,London.
44. Fink,A. & Kessler,H.G. (1985a) Milchwissen. ,40:261.
45. Fink,A. & Kessler,H.G. (1985b) Milchwissen. ,40:394.
46. Flynn,A. and Fox,P.F. (1980) Ir. J. Fd Sci. Technol. 4:173.
47. Forney F.W. & Markovetz,A.J. (1971) J.Lipid Res. 12: 383.
48. Fox,P.F.(1983)Developmentsin dairy chemistry,Vol.2:lipids ,Applied lipids ,Applied Science Publishers ,London.
49. Fox,P.F. and McSweeney ,P.L.H. (1998) Dairy chemistry and bioche- mistry ,Blackie Academic and Professonal ,London.
50. Fox,P.F.(1995)Advanced dairy chemistry ,Vol. 2: lipids ,2<sup>nd</sup> edn , Chapman and Hall,London.
51. Freifelder,D. (1982) physical chem. For students of biology and chemistry,Science books internatinal ,Boston ,p.564.
52. Goff,H.D.; Kinsella ,J.E. & Jordan ,W.K. (1989) J.Dairy Sci. ,72:385.
53. Gurd,R.R.N. (1960) In: lipid chemistry ,Hanshin ,D.J. (ed.),John Wiley and Sons,Inc. New York ,p.208.
54. Hall,B. & Muller,D.P.R. (1982)Pediat.Res. 16:251.
55. Harper,W.J.and Gould,I.A.(1959)Proc.XV Inter. Dairy Congr.1:455
56. Hawke,J.C. and Taylor ,M.W. (1995)Influence of nutritional factors on the yield ,compostion and physical properties of milk fat ,in Advanced Dairy Chemistry ,Vol.2: lipids,2<sup>nd</sup> edn, (ed. P.F.Fox ),Chapman and Hall ,London ,pp.37-88.
57. Hayashi,S. and Smith ,L.M. (1965) Membranous material of bovine milk fat globules.1.compostion of membraneous fractions released by deoxycholate and by churning.Biochem ,4,2550-2557.
58. Herrington ,B.L.(1954)J.Dairy Sci. 37:775.
59. Hill ,R.D. (1979) CRIRO Fd Res Q 39: 33.

- 60.Hutton,C.W. & Campbell,A.M. (1981) In: protein functionality in foods ,Cherry ,J.P. (ed.)ACS symposium series No. 147 ,Washington,DC.p.177.
- 61.Infanti ,J.P & Kinsella ,J.E. (1976) Lipids ,11:727.
- 62.Jana,A.H. ,Kokane ,R.D. and Thakar,P.N.(1994).Lipid – protein interaction in milk and milk products –A review.Indian J.Dairy Sci. ,47 ,624-634.
- 63.Jandal,J.M. (1988) Free fatty acids in milk and milk products: A review.Agr. Rev.,9,217-227.
- 64.Jandal,J.M.(1995)Some factors affecting lipase activity in goat milk.Small Rum. Res.,16,87-91.
- 65.Jandal ,J.M. (1995) Effect of some factors on lipolysis in buffalo and cow milk.Buffalo J. ,3 ,31.
- 66.Jandal,J.M. (1995)Effects of thermal,physical and chemical treatments on Free fatty acids contents in awassi sheep , Small Rum. Res.,22 ,49-53.
- 67.Jandal ,J.M.(1999) Effect of mastitis on milk production ,compostion and quality ,Bovine and Ovine J ,20,20-26.
- 68.Jenness,R. and Patton,S.(1959) Principles of Dairy Chemistry. John Wiley and Sone,New York.
- 69.Kalab,M.&Caric,M. (1990) XXIII Inter. Dairy Cong. Vol.2 ,Belgium ,p.1457.
- 70.Kansal,V.K.(1995)Advanced in milk fat and its role in human health.Indian Dairyman ,47,20-27.
- 71.Karel,M. (1973) J.Food Sci. ,38:756.
- 72.Keenan ,T.W.(1974) Biochem. Biophys. Acta.,337:255.
- 73.Keenan,T.W. and Dylewski,D.P.(1995)Intercellular origin of milk lipid globules and the nature and structure of the milk lipid globule membrane ,in Advanced Dairy Chemistry ,Vol.2: Lipids,2<sup>nd</sup> edn,(ed P.F.Fox).Chapman and Hall ,London,pp. 89.
- 74.Keenan,T.W. and Patton,S.(1995)The structure of milk: implications for sampling and storage.A.The milk lipid globule membrane,in Handbook of milk composition ,(ed. R.G. Jensen) Academic Press,San Diego,pp.5-50.



75. Keenan, T.W., Mather, I.H. and Dylewski, D.P. (1988) Physical equilibria: lipid phase, in *Fundamentals of Dairy Chemistry*, 3<sup>rd</sup> edn, (ed. N.P. Wong) van Nostrand Reinhold, New York, pp. 511.
76. Keenan, T.W., Dylewski, D.P., Woodford, T.A. and Ford, R.H. (1983) Origin of milk fat globules and the nature of the milk fat globule membrane, in *Developments in Dairy Chemistry*, Vol. 2: Lipids, (ed. P.F. Fox), Applied Science Publishers, London, pp. 83.
77. Keeney, P.G. & Maga, J.A. (1979) *Biochem. Biophys. Acta*, 576: 1979
78. Keogh, M.K. (1995) Chemistry and technology of milkfat spreads, in *Advanced Dairy Chemistry*, Vol. 2: Lipids, 2<sup>nd</sup> edn, (ed. P.F. Fox), Chapman and Hall, London, pp. 213-245.
79. Kilara, A. (1985) enzyme modified lipid food ingredients, *Proces biochemistry*, 20: 35.
80. Kilara, A. (1998) Fats and fat substitutes. *Indian Dairyman*, 50, 7-15.
81. King, N. (1955) *The milk Fat Globule Membrane*, Commonwealth Agricultural Bureau, Farnham, Royal, Bucks, UK.
82. Kinsella, J.E.; Bruckner, G.; Maj, J. and Shimp, J. (1981) *Amer. J. Clin. Nut.*, 34: 2307
83. Kinsella, J.E. (1973) *Lipids*, 8: 393.
84. Kinsella, J.E. & Infanti, J.P. (1974) *lipids*, 9: 748.
85. Kitchen, B.J. (1977) *J. Dairy Res.*, 44: 469.
86. Kinsella, J.E. (1981) *Food Chem.*, 7: 273.
87. Kirst, E. (1980) *Lebensmittel-Ind*, 27: 27.
88. Kodgev, A. & Rachev, R. (1970) 18<sup>th</sup> Int. Dairy Cong., IE: 200.
89. Krishnamurthy, R.G. (1992) Biotechnology offers route to new fats and oils. *INFORM*, 3: 457.
90. Lands, W.E. (1979) *Ann. Rev. physiol.*, 41: 633.
91. Larsson, K. (1966) *Acta Chem. Scand.*, 20: 2255.
92. Lehninger, A.L., Nelson, D.L. and Cox, M.M. (1993) *Principles of Biochemistry*, 2<sup>nd</sup> edn, Worth Publishers, New York.
93. Lough, P.W. (1977). *lipids*, 12: 115.

94. McCrae, C.H. & Muir, D.D. (1991) *Inter. Dairy J.* ,1:89.
95. McDowall, F.H. (1953) *The Buttermakers Manual* ,Vol. I and II ,New Zealand University Press, Wellington.
96. McPherson, A.V. and Kitchen, B.J. (1983) Reviews of the progress of dairy science ,the bovine milk fat globule membrane-its formation ,composition, structure and behaviour in milk and dairy products *J. Dairy Res.* ,50 ,107-133.
97. McPherson, A.V. ; Fitz-Gerald , C.H. & Kitchen , B.J. (1981) *J. Dairy Techn.* ,36:74.
98. Melsen , J.P. & Walstra , P. (1989) *Neth. Milk Dairy J.* ,43:63.
99. Morgan , M.E. (1976) *Biotech. Bioeng.* 18: 953.
100. Morrison W.R. and Has, J.D. (1970) *Biochem. Biophys. Acta.* ,202:460.
101. Mishra, S. and Rai, T. (2001) Milk fat: A boon or bane in human nutrition ,*Indian Dairyman* ,53,55-57.
102. Morr, C.V. (1981) In: protein functionality in foods, Cherry , J.P. 9ed.) ,ACS symposium series No. 147. Amer. chem. Soc. , Washington , DC, p.201.
103. Moore, J.H. and Christie , W.W. (1979) *Prog. Lipid Res.* ,17: 347.
104. Mulder, H. and Walstra, P. (1974) *The Milk Fat Globule: Emulsion Science as Applied to milk products and Comparable Foods* ,Podoc, Wageningen.
105. Nelson, J.H. (1972) *J. Amer. oil Chem. Soc.* 49:559.
106. Nickerson, S.C. and Keenan , T.W. (1979) *J. Dairy Sci.* ,55:1586.
107. Nielsen , J.V. (1978) *Nord. Mejerind.* ,5: 9.
108. Nilsson , R. and Willart , S. (1960) *Rep. Milk –Dairy Res Alnury* ,No. 60.
109. O'Connor, T.P. and O'Brien, N.M. (1995) Lipid oxidation, in *Advanced Dairy Chemistry*, Vol. 2: Lipids, 2nd edn, (ed. P.F. Fox), Chapman and Hall , London , pp.309-347.
110. Paquin, P. & Dickinson, E. (1990) *XXIII Inter. Dairy Cong. Vol. 2*, Belgium ,p.1492.
111. Parks, O.W. (1977) *J. Dairy Sci* ,60:718.
112. Parks, O.W. (1980) *J. Dairy Sci* ,63:285.
113. Parodi, P.W. (1977) *J. Dairy Sci* ,60:1561.

114. Patel, H.G. and Thakar, P.N. (1994) Bio-modification of milk fat. *Indian J. Dairy Sci.*, 47, 899-911.
115. Patton, S and Jensen, R.G. (1976) *Biomedical aspects of lactation*, Pergamon press, Oxford, P.63.
116. Patton, S and Jensen, R.G. (1971) *lipids*, 6:58.
117. Patton, S and Keenan, T.W. (1975) The milk fat globule membrane *Biochem. Biophys. Acta*, 415, 273-309.
118. Peereboom, J.W.C. (1969) Theory on the renaturation of alkaline milk phosphates from pasteurized cream. *Milchwissenschaft*, 24, 266-269.
119. Prentice, J.H. (1969) The milk fat globule membrane 1955-1968. *Dairy Sci. Abst.*, 31, 353-356.
120. Quinlan, P. and Stephan, M. (1993) modification of triglycerides by lipases. *INFORM*, 45: 580.
121. Rand, R.P. (1976) In: *Food emulsions*, Friberg, S. (ed.), New York, p.278.
122. Rehm, H.J. & Reiff, J. (1981) *Adv. Biochem. Eng.*, 19: 175.
123. Richardson, T. and Korycka-Dahl, M. (1983) Lipid oxidation, in *Developments in Dairy Chemistry*, Vol.2: lipids, (ed. P.F. Fox), Applied Science Publishers, London, pp. 241-363.
124. Rossell, J.B. (1986) Classical analysis of oils and fats, in *Analysis of oils and fats*, (ed. R.J. Hamilton and J.B. Rossell), Elsevier Applied Science, London, pp.1-90.
125. Rowley, D.A. & Halliwell, B. (1982) *FEBS lett* 138: 33.
126. Ryan, D.S. (1977) In: *Food emulsions*, Friberg, S. (ed.) Marcel Dekker, New York, p.177..
127. Sara latta (1990) structured lipids, *INFORM*, 3: 203
128. Schroder, M.J. (1982) *J. Dairy Res.* 49: 407.130-Shahani, K.M.; Arnold, R.G.; Kilara, A. & Dwivedi, B.K. (1976) *Biotech. Bioeng.*, 18:891.
129. Shipe, W.F. (1964) *J. Dairy Sci.* 47: 221.
130. Shipe, W.F. (1977) In: *enzymes in food & beverage processing*, R.L. Ory & A.J. St. Angelo (eds) Am.chem. Soc. Washington, DC., p.57.
131. Stokes, G.B. and Tove, S.B. (1978) *J. Biol. Chem.*, 250: 6315.

133. Swoboda, P.A.T. & Peers, K.E. (1976) *Chemistry and Industry*: 160.
134. Swoboda, P.A.T. & Peers, K.E. (1977). *J. Sci. Food and Agric.*, 28:1019
135. Takeuchi, K.; Koike, K. and Ito, S. (1990) *J. Biotechn.*, 14: 179.
136. Towler, C. (1994) *Developments in cream separation and processing*, in *Modern Dairy Technol.*, Vol.1, 2nd edn, (ed. R.K. Robinson) Chapman and Hall, London, pp.61-105.
137. Van Vliet, T. & Dentener-Kikkert, A. (1982) *Neth. Milk Dairy J.*, 36:261.
138. Walker, D.A. (1963). *J. Dairy Sci.*, 46:591.
139. Walstra, P. (1983) *Physical chemistry of milk fat globules in Developments in Dairy Chemistry*, Vol.2:lipids (ed. P.F.Fox). Applied Science Publishers, London, pp. 119-158.
140. Walstr, P. and Jenness, R. (1984) *Dairy Chemistry and Physics*, John Wiley and Sons, New York.
141. Webb, B. H. and Johnson, A. H. (1965) *Fundamentals of dairy chemistry*, AVI Publishing, Westport, CT.
142. Webb, B.H. Johnson, A.H. and Alford, J.A. (1974) *Fundamentals of Dairy chemistry*, 2nd edn, AVI Publishing, Weastport, CT.
143. White N.P.; Walter, H.E.; Vestal, J.H.; Lacroix, D.E. & Alford, J.A. (1973) *J. Dairy Sci.*, 56: 1271.
144. Wilbey, R.A. (1994) *Production of butter and dairy based spreads*, in *Modren Dairy Technology*, ol. 2, 2nd edn, (ed. R.K. Robinson), Chapman and Hall, London, pp.107-158.
145. Willart, S. & Sjostrom, G. (1966) 17th Int. Dairy Cong. A:287.
146. Wit, J.N. (1984) *Neth. Milk Dairy J.*, 38: 71.
147. Wong, N.P. (1980) *Fundamentals of dairy chemistry*, Vol. 1, 3rd edn, AVI Publishing, Westport, CT.
148. Wooding, F.B.P. (1971) *The structure of the milk fat globule membrane*. *J. Ultrastructure Res.*, 37, 388-400.
149. Worstoff, H. (1975) *Ann. Bull. Int. Dairy Fed. Doc.* 86: 156.
150. Xiong, Y.L.; Aguilera, J.M. & Kinsella, J.E. (1991) *J. Food Sci.* 56:920.

# الفصل الثالث

بروتينات  
الحليب



### بروتينات الحليب milk proteins

محتوى بروتين الحليب: البروتين من المكونات المهمة في الحليب ويختلف مع اختلاف الاجناس ومن جنس لأخر (جدول -52) وهو يوجد بكميات كبيرة نسبيا في الحليب من الاجناس المختلفة مثل القطط، الكلاب والارانب لسد متطلبات نمو عضلات صغارها، حليب الغزال ذو محتوى مرتفع من الدهن والبروتين لتجهيز الطاقة اللازمة لتأقلم الحيوان بدرجة حرارة منخفضة، حليب الانسان يحتوي اقل تركيز من البروتينات واكثر لاكتوز ويحتوي حليب الأبقار الاعتيادي على 3,5% بروتين وحوالي 5,3 غم نيتروجين/كغم منها حوالي 95% بشكل بروتينات تقدر 32 غم/كغم وحوالي 80% من بروتينات الحليب (26) غم/كغم) المكونة من الكيزينات وبروتينات الحليب تحتوي مجموعة فوسفيت الذي يترسب عند التحميض الى اس هيدروجيني 4,6 وتحصل تغيرات في محتوى البروتين خلال مرحلة الحلب وخاصة خلال الأيام الأولى بعد الولادة واكثر التغيرات تحدث في بروتينات الشرش، الوظيفة الأساسية لبروتينات الحليب هو تجهيز صغار الحيوانات اللبنه بالأحماض الأمينية الأساسية اللازمة لتطويع الأنسجة العضلية والأنسجة الأخرى الحاوية على البروتين مع عدد من البروتينات الفعالة حيويًا مثل الكلوبيولينات المناعية والبروتينات المرتبطة بالفيتامين والمعادن والعديد من الهرمونات البروتينية وتختلف صغار الأجناس المختلفة في درجة نضجها لذلك تختلف في احتياجاتها الفسيولوجية والتغذوية وهذه الفروقات تتأثر في محتوى البروتين في حليب الأجناس المختلفة والذي تتراوح من 1-24% (جدول -52) ومحتوى البروتينات في الحليب له علاقة مباشرة مع سرعة النمو لصغار الحيوانات وبما ان البروتينات تخلق حيويًا في الغدة اللبنية مثل الفا- كيزين، بيتا- كيزين الفالكتالبليومين وبيتالاكتوكلوبيولين يقل محتواها بينما البروتينات الأخرى المكونة من الدم مثل البيومين المصل البقري وبروتينات المناعة الذي يزداد محتواها عند الإصابة بمرض التهاب الضرع مما ينعكس ذلك على البروتين الكلي في الحليب (جدول -53).

جدول (52) محتوى البروتين (%) في حليب الأجناس المختلفة.

الجنس	كيزين	بروتين شرش	كلي	الجنس	كيزين	بروتين شرش	كلي
أبقار	2.8	0.6	3.4	قرد	1.0	1.0	2.0
أغنام	4.6	0.9	5.5	خنزير غينيا	6.8	1.5	8.1
ماعز	2.5	0.4	2.9	حصان	1.3	1.2	2.5
إنسان	0.4	0.6	1.0	فيل	1.9	3.0	4.9
دب اسود	8.1	5.7	14.5	خنزير	2.8	2.0	4.8
جمل	2.9	1.0	3.8	دب قطبي	7.1	3.8	10.9
قطه	-		11.1	كنغر احمر	2.3	2.3	4.6
أرنب	9.3	4.6	13.9	جاموس	3.0	0.5	3.5

ولم يلاحظ وجود فروقات معنوية في ابقار الهولستين والجرنسي لمحتوى البروتين الكلي مع زيادة عدد الخلايا الجسدية الا انه في دراسات اخرى وجدت زيادة معنوية في محتوى البروتين الكلي مع زيادة عدد الخلايا الجسدية ويحتوي الحليب 0,5% نتروجين وبروتينات الحليب تحتوي حوالي 95% من النتروجين الكلي الموجود في كيزين الحليب والكيزين هو بروتين الحليب الاساسي وهو يشكل 78,5% بالاضافة الى الالبيومين، الكلوبولين والبروتيوز ببتون في الحليب والذي تشكل % بالاضافة الى البروتينات هناك انزيمات الحليب ذات طبيعة بروتينية أي ان حليب الابقار يحتوي 3,5 غم من النتروجين/كغم أي حوالي 95% بشكل بروتين أي تقريبا 2,3 غم/كغم وحوالي 80% من بروتين الحليب مكون من الكيزينات caseins أي حوالي (26 غم/كغم) وهي مجموعة من البروتينات الحاوية فوسفيت والذي تترسب عند التخميض للحليب الى اس هيدروجيني 4,6.



جدول (53) التغير في مكونات البروتينات في الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع.

المكونات	الكمية	حليب اعتيادي	حليب مصاب
البروتين	%	3.61	3.56
الكيزين	ملغم / مل	27.9	22.5
بروتين شرش كلي	ملغم / مل	8.2-8.7	13.1-19.8
الكيزينات الكلية			
الفا-اس- كيزين	ملغم / مل	9.5-13.3	3.0-8.5
بيتا - كيزين	ملغم / مل	5.5-11.5	0.8-6.5
كابا - كيزين	ملغم / مل	1.6	1.9
بارا - كابا - كيزين	ملغم / مل	صفر	0.5
بروتينات الشرش			
بيتا لاكتوكلوبيولين	ملغم / مل	4.0-4.25	2.7-4.3
الفا لاكتالبيومين	ملغم / مل	1.0-3.2	0.6-2.5
البيومين مصل بقري	ملغم / مل	0.1-0.3	0.7-21.5
البروتينات المناعية	ملغم / مل	0.3-1.3	2.5-18.3
البروتينات الأخرى			
بروتيوز - ببتون	ملغم / مل	1.8	9.3
لاكتوفيرين	ملغم / مل	0.1-0.2	6.2
بروتين غلاف حبيبة الدهن	ملغم / 200 غم دهن	513.7	408.8

وتوجد جميع الكيزينات في الحليب بشكل حبيبات كيزين<sup>2</sup> والبروتينات المتبقية من الحليب في 4,6 اس هيدروجيني تسمى بروتينات الشرش Whey proteins او بروتينات مصل الحليب milk serum proteins وهي مكونة من الفا لاكتالبيومين، بيتا لاكتوكلوبيولين، البيومين مصل الدم (الابقار)، الكلوبولينات المناعية وكميات قليلة من الببتيدات المشتقة بواسطة تحلل البروتين مائيا من بعض الكيزينات ويختلف محتوى البروتينات في الحليب من جنس لآخر وهو يختلف من 1,63% في حليب الانسان الى 10,3% في حليب الغزال وحليب الحيوانات الداجنه اقل تباين في النسبة المئوية للبروتين من بين المكونات الأخرى مقارنة الى المواد الصلبة الكلية في الحليب (جدول - 54) وبالرغم من

التباينات المرتفعة في محتوى البروتينات في الاجناس المختلفة الا ان توزيع البروتين الى المواد الصلبة الكلية في الحليب لايبين تباين كبير وهو يتراوح ما بين 26 و 29%، مع ان

جدول (54) النسبة المئوية للبروتين في حليب اللبائن المختلفة.

الجنس	في الحليب	في TS	الجنس	في الحليب	في TS
الغزال	10,30	28,06	جاموس صيني	6,04	26,03
كارابو	5,88	27,30	اغنام	5,023	27,11
جاموس مصري	4,16	23,23	لاما	3,90	29
حمل	2,98	24,05	مهر	2,69	24,54
حمار	2,01	18,32	انسان	1,63	12,97
جاموس هندي	3,60	20,88	ابقار	3,58	26,76
ابقار هندية	3,36	-	ماعز	3,52	27,08

حليب الجاموس، الجمال، المهر والانسان تلك نسبة منخفضة نسبيا من البروتينات في موادها الصلبة الكلية ومع ان مستوى البروتينات يكون اكثر ارتفاع في حليب الجاموس 3,6% من ذلك في حليب الابقار 3,36% والمواد الصلبة الكلية في حليب الابقار اكثر بروتين من الجاموس ويتأثر محتوى البروتين في الحليب بعدد من العوامل البيئية، التغذية، الفسيولوجية والحيوية بعض تلك العوامل يسبب تباين البروتين في الاجناس المختلفة.

**أهمية بروتين الحليب:** بروتينات الحليب ذات قيمة حيوية عالية لأنها تحتوي كل الأحماض الأمينية الأساسية بكميات ونسب كافية للنمو وإنجاز الوظائف المتعددة للجسم وهي تساعد في بناء وإدامة أنسجة الجسم حيث تعمل كمنظم لحفظ توازن الحامض – القاعدة في الجسم وتساهم في تقلص العضلات وتعمل كأجسام مضادة وذات وظيفة دفاعية للجسم وتتكون بروتينات الحليب من المكونات الذي ترسب بالتحميض للحليب إلى أس هيدروجيني 4,6 بدرجة 20م والمكونات الذي تبقى في المحلول تحت تأثير تلك الظروف الذي تسمى بروتينات الشرش وتعتبر الكيزينات 80% من المكونات الرئيسية في الحليب الذي تكون غير متجانسة في طبيعتها وتعتبر مصدر للكالسيوم والفسفور وتعتمد صفات العديد من منتجات الألبان على صفات بروتينات الحليب، إنتاج معظم الاجبان هو تحويل خاص للبروتينات بواسطة الإنزيمات المحللة لها أو الترسيب في نقطة التعادل الكهربائي وهي مهمة فسيولوجيا مثل الكلوبيولينات المناعية واللاكتوفيرين واللاكتوبيروكسيدز والبروتينات

المرتبطة الى الفيتامين، تغذويا ووظيفيا مثل تكوين الهلام اما انزيميا او بواسطة الحامض او حراريا، قابلية الثبات الحراري، النشاط السطحي مثل الكييزينات ومركبات بروتينات الشرش، الصفات الريهيولوجية، امتصاص الماء.

عدم تجانس بروتينات الحليب: يمكن تقسيم البروتينات الموجودة في الحليب إلى الكييزينات caseins الذي تترسب من الحليب عند التحميض إلى أس هيدروجيني 4,6 بدرجة حرارة حوالي 30 م والذي تشكل 80% من البروتين الكلي في حليب الأبقار وبروتينات الشرش الذي wheyproteins الذي تبقى ذائبة تحت تلك الظروف والذي يطلق عليها بروتينات المصل serum proteins أو النتروجين غير الكييزيني non-casein nitrogen وتقسم بروتينات الشرش إلى كلوبيولينات والبيومينات والذي تنتقل مباشرة من الدم ومن بروتينات الشرش المعروفة حاليا هي بيتا لاكتوكلوبيولين- $\beta$  lactoglobulin,  $\beta$ -lg والفا لاكتالبيومينات (lactalbumin  $\alpha$ -la) و  $\alpha$ - وهي بروتينات متخصصة في الحليب وتشير الدراسات التي أجريت على الحليب بأن الكييزين، الالبومين والكلوبيولين غير متجانسة فأن حليب الأبقار يحتوي ست بروتينات هي اربع كييزينات  $\alpha$ s<sub>1</sub>  $\beta$   $\kappa$ -cn,  $\beta$ -cn,  $\alpha$ s<sub>2</sub>-cn, cn والذي يمثل تقريبا 15%، 36%، 10% و 38% على التوالي من الكييزين الكلي و  $\alpha$ -la,  $\beta$ -lg الذي يمثل تقريبا 20% و 40% من بروتينات الشرش الكلية كما توجد هناك بروتينات شرش ثانوية هي البيومين مصل الدم bovine serum albumin, BSA والكلوبيولينات المناعية immunoglobulins, Ig الذي تنتقل من الدم وكل منها يشكل 10% من بروتينات الشرش في حليب الأبقار والمتبقي 10% هو نتروجين غير بروتيني nonprotein nitrogen وكميات قليلة جدا من العديد من البروتينات منها 60 انزيم طبيعي وتشير دراسات الهجرة في المجال الكهربائي بان النظام البروتيني في الحليب غير متجانس بسبب تعدد الاشكال الوراثي والذي يتضمن استبدال واحد او اكثر من الاحماض الامينية، التباينات في درجة الفسفرة للكابا كييزين، تكوين اصرة ثنائي الكبريتيد الداخلية في الفا-اس-1 - كييزين وكابا كييزين والتحلل المحدود بواسطة البلازمين وخاصة بيتا والفا-اس-1 - كييزين مما تنتج ببيتدات هي كما كييزين  $\gamma$ -casein ملتا كييزين  $\lambda$ -casein ووبروتيزوز - بيتون، تختلف نسبة الكييزينات إلى بروتينات الشرش بين الأجناس المختلفة الذي تشكل 40:60 في حليب الانسان و 50:50 في حليب المهر بينما في حليب الأبقار، الماعز، الأغنام والجاموس هي 80:20 وهذه الفروقات لها تأثير على المتطلبات التغذوية والفيسيولوجية اللازمة لصغار اللبائن وهناك العديد من الفروقات الرئيسية بين الكييزينات وبروتينات الشرش هي:

1. لا تترسب بروتينات الشرش عندما ينظم الأس الهيدروجيني إلى 4,6 مقارنة مع الكيزينات وهذه الصفة مهمة عند تحضير الكيزين الصناعي وبعض أنواع الأجبان.
2. إنزيم الكيموسين وبعض إنزيمات البروتينيزات *proteinases* المعروفة بالمنفحة تسبب تغيرات في الكيزينات بسبب تآكل بعضها بوجود أيون الكالسيوم بينما لا يطرأ أي تغير على بروتينات الشرش وتستخدم قابلية تآكل الكيزينات بفعل المنفحة في صناعة معظم أنواع الأجبان وكيزينات المنفحة بينما يحصل فقد بروتينات الشرش في الشرش.
3. الكيزينات ثابتة جدا إلى الدرجات الحرارية العالية للمعاملات الحرارية ويمكن تسخين الحليب بدرجة 100 م لمدة 24 ساعة في أس هيدروجيني 6,7 بدون تآكل إلا أن تسخين الحليب إلى درجة حرارة 140 م لمدة 20 دقيقة تسبب العديد من التغيرات في الحليب مثل إنتاج الأحماض العضوية من سكر اللاكتوز مما يخفض ذلك من الأس الهيدروجيني ويحدث تغير في توازن الأملاح الذي تسبب ترسيب الكيزينات بينما تتغير بروتينات الشرش بالحرارة نسبيا الذي يجعل دنترتها كليا عند تسخين الحليب بدرجة 90 م لمدة 10 دقيقة.
4. الكيزينات هي بروتينات فسفورية تحتوي 0,85% فسفور بينما لا تحتوي بروتينات الشرش على الفسفور ومجاميع الفوسفات مسؤولة عن العديد من الصفات المهمة للكيزين وخاصة قابلية الارتباط مع كميات كبيرة من الكالسيوم مما يجعله مهما من الناحية الغذائية حيث تتم استرة الفوسفات إلى البروتين عن طريق مجموعة الهيدروكسيل في السيرين *serine* الذي يطلق عليه الفوسفات العضوي وجزء من الفسفور غير العضوي في الحليب يرتبط مع الكيزين بشكل فوسفات الكالسيوم الغروية ويشكل 75% من الفسفور غير العضوي، فوسفات الكيزين مهمه في قابلية الثبات الحراري العالية.
5. الكيزينات منخفضة في محتوى الكبريت 0,8% بينما بروتينات الشرش غنية بالكبريت 1,7% فالفروقات في محتوى الكبريت أكثر وضوحا بسبب وجود الأحماض الأمينية الكبريتية ويوجد كبريت الكيزين بصورة رئيسية في الميثيونين مع تراكيز منخفضة من السستين والسستائين، الكيزينات الأساسية تحتوي ميثيونين فقط بينما تحتوي بروتينات الشرش كميات معنوية من السستين والسستائين بالإضافة إلى الميثيونين وهذه الأحماض الأمينية مسؤولة عن العديد من التغيرات الذي تحدث في الحليب عند التسخين مثل الطعم المطبوخ، زيادة وقت تآكل الحليب بالمنفحة بسبب تداخل بين بيتا - كلوبيولين وكابا - كيزين.

6. تخلق الكييزينات وبعض بروتينات الشرش وخاصة بيتا - لاكتوكلوبيولينات والفا - لاكتالبيومينات في الغدة اللبنية بينما الأخرى مثل البيومين مصل الدم وكلوبيولينات المناعة مشتقة من الدم.
7. تنتشر بروتينات الشرش في المحلول وهي ذات تركيب بنائي رباعي بسيط بينما يملك الكييزين تركيب بنائي رباعي معقد ويوجد في الحليب بشكل غروي.
8. الكييزينات وبروتينات الشرش غير متجانسة وتتكون من العديد من البروتينات الكييزين. فان الحليب يحتوي مجاميع أخرى من البروتينات أو المواد شبه البروتينية مثل البروتيوز - ببتون proteose-peptone, pp والنتروجين غير البروتيني non-protein nitrogen, NPN وعندما يسخن الحليب إلى درجة حرارة 95 م لمدة 10 دقيقة، فإن 80% من المركبات النتروجينية في الشرش تحصل دنترتها والذي ترتبط مع الكييزين عندما الأس الهيدروجيني للحليب المسخن 4,6، فإن بروتينات الشرش المدنطرة بالحرارة هي بيتا - لاكتوكلوبيولينات والفا - لاكتالبيومينات بينما ملتبقي يثل 20% وهو pp الذي يترسب بواسطة 12% من ثلاثي كلورو حامض الخليك trichloroacetic acid, TCA إلا أن بعض المركبات النتروجينية تبقى ذائبة في 12% من TCA والذي تعرف النتروجين غير البروتيني NPN، ويمكن تقسيم المجاميع الأساسية لبروتينات الحليب طبقا لرولان-د أو تقسيم إلى بروتينات الحليب الأساسية وبروتينات الحليب الثانوية وتتضمن بروتينات الحليب الرئيسية الكييزينات 78%، بيتا - لاكتوكلوبيولينات 14%، ألفا - لاكتالبيومين 3%، البيومين مصل الدم 1% والكلوبيولينات المناعية 2%.

**الصفات الجزيئية لبروتينات الحليب:** يمكن توضيح الصفات الأساسية للبروتينات في الحليب في الجدول (54) وهي ان كل بروتينات الحليب ذات وزن جزيئي تقريبا 15-25 كيلو دالتون وكل الكييزينات مفسفرة الا انها تختلف في درجة الفسفرة وتكون مجاميع الفوسفيت مؤسرة بشكل استر احادي من السيرين وان بيتا كييزين هو من بروتينات الحليب الأساسية الذي يحتوي كربوهيدرات وهي كالاكتوز، كالاكتوز امين و N-acetyl neuraminic acid (حامض السياليك) الذي يحدث بشكل سكريات ثلاثية الى عشرة وحدات من السكريات الاحادية ومن ضرر الى اربع سكريات محدودة oligosaccharides المرتبطة الى ببتيد متعدد عن طريق سيرين في الطرف الكربوكسيلي من الجزيئة والتركيب البنائي الاول لبروتينات الحليب الأساسية والعدد من اسكاها معروف وملك الكييزينات احماض امينية قطبية وغير قطبية في التسلسل مما تكون روابط محبة وغير محبة للماء مما

يجعل الكيزينات فعالة سطحيا مما تعطي صفة استحلاب جيدة وصفات تكوين الرغوة وتكون الفا-اس 1- كيزين وبيتا كيزين خالية من السستائيين او السستين بينما الفا-اس 2- وكابا كيزين لا تحتوي روابط ثنائية الكبريت اما بيتا لاكتوكلوبيولين يملك رابطتين من ثنائي الكبريتيد ومجموعة سلفاهيدريل واحدة فقط الذي تكون غير فعاله في البروتين الطبيعي الا انها تكون فعالة عندما تحصل دنتره البروتين وتتفاعل عن طريق تداخلات سلفاهيدريل - ثنائي الكبريتيد مع البروتينات الاخرى وخاصة كابا كيزين ومع تاثيرات رئيسية على العديد من الصفات المهمة للنظام البروتيني في الحليب وخاصة قابلية الثبات الحراري وصفات صناعة الحين بينما يملك الفا لاكتالبليومين اربع روابط ثنائية الكبريتيد، كل الكيزينات وخاصة بيتا كيزين تحتوي مستوى مرتفع من البرولين الذي يسبب اضطراب التركيب البنائي الفا وبيتا وتكون الكيزينات حساسة الى التحلل المائي proteolysis ويملك الكيزين تراكيب بنائية ثانوية وثلاثية الا ان هناك فروقات في التركيب البنائي بسبب مرونة وحركة الكيزينات كما بروتينات الشرش ذات تركيب بنائي متراص مع مستويات عالية من الحلزونات الف  $\alpha$ -helices والصفائح بيتا  $\beta$ -sheets والانتقالات بيتا  $\beta$ -turns ففي بيتا لاكتالبليومين، فأن الصفائح بيتا تكون غير متوازية الترتيب وتكون  $\beta$ -barrel clays، الكيزينات هي بروتينات محبة للدهن وهي لا تملك hydrophobicity سطحية عالية بسبب التركيب البنائي المفتوح وفي البروتينات الحبيبية فأن الاحماض الامينية المحبة للدهن تكون في الداخل الا انها تكون للخارج في الكيزينات وبسبب التراكيب المفتوحة فأن الكيزينات تكون حساسة الى التحلل المائي مما يجعلها مهمة كمصدر للاحماض الامينية للرضع كما ان وجود الاحماض الامينية المحبة للدهن يجعلها تنتج محمللات مرة حتى في الجبن بينما تكون بروتينات الشرش حساسة جدا للتحلل المائي بسبب التركيب البنائي الحال وبسبب التراكيب البنائية المفتوحة فأن الكيزينات ثابتة حراريا ويمكن تسخين كيزينات الصوديوم الى 140م لمدة ساعة بدون تأثير فيزيائي بينما بروتينات الشرش تعاني من الدنتره الكلية بدرجة 90م لمدة 10 دقيقة وتحت الظروف الايونية في الحليب فأن الفا لاكتالبليومين موجود بشكل جزيئة احادية ذات وزن جزيئي 14-15 كيلودالتون وبيتا لاكتوكلوبيولين موجود بشكل ثنائي الجزيئة مع وزن جزيئي 36 كيلودالتون في اس هيدروجيني من 5,5 - 7,5 وفي قيم اقل من 3,5 أو اكثر من 7,5 فهي توجد بشكل جزيئة احادية بينما في اس هيدروجيني من 3,5 الى 5,5 توجد بشكل جزيئة ثنائية وتوجد الكيزينات بشكل تركيب بنائي معقد يعرف حبيبات الكيزين casein micelles الوظيفة الاساسية للكيزينات هو تجهيز الاحماض الامينية للرضيع وهي ترتبط مع الكالسيوم مما تحمل تركيز عالي من فوسفات الكالسيوم في الحليب غير ذائب،

يرتبط بيتا لاكتوكلوبيولين مع العديد من الجزيئات المحبة للدهن مما تحمي الريتينول كما ترتبط مع الأحماض الدهنية وتحفيز انزيم اللايباز، ألفا لاكتالبومين هو بروتين معدني يرتبط مع ذرة واحدة من الكالسيوم لكل جزيئة في الببتيد اربع من حامض الاسبارتيك وهو بروتين متخصص في تخليق سكر اللاكتوز.

### بروتينات الحليب الأساسية

**أولاً: الكيزينات Caseins:** من بروتينات الحليب الرئيسية الذي اكتشف لأول مرة في الحليب عام 1838م من قبل Mulder وقد تمكن Harnmersten عام 1900م من وصف طريقة لتنقية وعزل الكيزينات من الحليب بواسطة الترسيب مع حامض الخليك وهو البروتين الأساسي في حليب الأبقار والذي تترسب من الحليب في اس هيدروجيني من 4,4-4,7 وهو ذو طبيعة غير متجانسة من البروتينات حيث تمكن ميلاندر عام 1939م من الحصول على ثلاث مكونات مميزة هي ألفا، بيتا وكاما كيزينات مرتبة تنازلياً في الحركة بالفصل الكهربائي حيث أن تلك الملاحظات دعمت التقسيم الكيميائي للكيزين على أساس قابلية الذوبان في اليوريا بطريقة هب وآخرون عام 1952م ومن الصعب تعريف الكيزينات بطريقة تتضمن كل البروتينات الذي تنتمي إلى الصنف بسبب اختلاف قابلية ذوبانها في الكالسيوم في اس هيدروجيني معين لذلك فهي بروتينات فسفورية تترسب من الحليب الخام بواسطة التحميص إلى اس هيدروجيني 4,6 بدرجة 20م وكل الكيزين في الحليب موجود بشكل حبيبات الكيزين

**توزيع النروجين في بروتينات الحليب:** ويمكن توزيع النروجين في الحليب الاعتيادي إلى نروجين كيزيني 78,3%، نروجين لاكتالبومين 9,1%، نروجين لاكتوكلوبيولين 3,5%، نروجين بروتينوز-بيتون 4,1% ونروجين غير بروتيني 5% بينما وجدت اختلافات في توزيع النروجين في 3 فصول من السنة (جدول -55) بينما وجد توزيع النروجين في حليب الجاموس هو 91,28% نروجين كلي، 72% نروجين كيزيني، 14% نروجين البيومين و 5% نروجين كلوبيولين ومحتويات النروجين الكلي في كيزينات حليب الأبقار والجاموس هو نفسه إلا أن كيزين حليب الجاموس أكثر ارتفاع في محتوى الكبريت ويختلف توزيع النروجين في حليب السلالات المختلفة من الأبقار والجاموس (جدول - 56)

جدول (55) توزيع النتروجين في الحليب

الجزء النتروجيني	مدى (ملغم/100 مل)	معدل (ملغم/100 مل)	نتروجين كلي %
نتروجين كلي	770-482	566	100
نتروجين كيزيني	602-349	431	76,2
نتروجين كلوبيولين والبيومين	110-60	76	13,4
نتروجين بروتينوز - ببتون	46-17	28	5
نتروجين غير بروتيني	42-23	31	5,5

جدول (56) توزيع النتروجين (%) في حليب سلالات مختلفة من الأبقار والجاموس الهندية.

المكونات	جاموس	أبقار كير	أبقار سندي	أبقار برتشي
نتروجين بروتيني	95,54- 88,8	94,8	92,9	94,5
نتروجين كيزيني	83,51-71,6	76,2	76,0	77,5
نتروجين البيوميني	17,15- 8,25	11,2	11,4	11,3
نتروجين كلوبيولين	8,24-3,9	4,9	2,9	5,5
نتروجين بروتينوز ببتون	-	2,5	2,6	-
نتروجين غير بروتيني	11,2- 4,62	5,2	7,1	5,47

ويحتوي حليب الماعز 0,5 - 0,6% نتروجين موزع بين المواد البروتينية المختلفة والمكونات غير البروتينية وتوزيع النتروجين في بروتينات حليب الماعز هو 0,516 - 0,679% نتروجين كلي، 0,474 - 0,634% نتروجين بروتيني، 0,364 - 0,495% نتروجين كيزيني، 0,067 - 0,11% نتروجين بروتين شرش، 0,068% نتروجين لاكتالبيومين، 0,044% نتروجين كلوبيولين و 0,035 - 0,069% نتروجين غير بروتيني.

وجود الكيزين في الحليب: يوجد في شكل غروي مكون من الفنا، بيتا وكاما مع أيونات ثنائية الشحنة الموجبة لتكوين حبيبات ثابتة المثبتة بواسطة كابتا كيزين والذي يتأثر بواسطة انزيم الرنين مما يكون خثرة.



عدم تجانس الكيزينات Heterogeneity: الكيزينات هي بروتينات غير متجانسة وهذه الاجزاء يمكن تمييزها بواسطة الاختلافات في محتواها من الفسفور وهي تتكون من ثلاث أقسام حسب الانخفاض في قابلية حركتها في المجال الكهربائي وهي ألفا  $\alpha$ ، بيتا  $\beta$  وكاما  $\gamma$  كيزينات والذي تشكل 75,22 و 3% من الكيزين الكلي على التوالي او وجود الفا - اس، بيتا وكابا كيزينات وقد لاحظ وجود بيتا كيزين A,B, ان ألفا - كيزين يتكون من اثنين من البروتينات احدهما يترسب في تركيز منخفض من أيون الكالسيوم هو  $\alpha_s$ -casein أي أن s تعني حساس للكالسيوم بينما الاخر لا يكون حساس لأيون الكالسيوم هو  $\kappa$ -casein وجد بأن  $\alpha_s$ -casein يتكون من اثنين من الكيزينات هما  $\alpha_{s1}$ -cn,  $\alpha_{s2}$ -cn ويحتوي كيزين حليب الأبقار على أربع منتجات جينية مميزة هي  $\alpha_{s1}$ -cn,  $\alpha_{s2}$ -cn,  $\beta$ -cn,  $\kappa$ -cn الذي تشكل 12,35,10,37% من الكيزين على التوالي ويختلف التركيب الكيميائي للكيزينات الفردية باختلاف الطرق المستخدمة (جدول -57) وتحصل تغيرات في مكونات الكيزينات في بعض السلالات (جدول -58) حيث يكون حليب الهولستين مرتفع في كاما - كيزين ومنخفض في محتوي بيتا كيزين مقارنة مع السلالات الاخرى مثل الايرشير، البرون سوس، الجرسى والجرنسي بينما حليب الايرشير منخفض في كاما كيزين ومرتفع في بيتا كيزين ونسبة بيتا كيزين أكثر ارتفاع والفا كيزين أكثر انخفاض في الأبقار والجاموس الهندي من حليب الأبقار وحليب الجاموس يملك مستوى متماثل من الفا كيزين، هناك تباينات في مكونات الكيزين مع تقدم مرحلة الحلب (جدول -59) بعد الولادة فان الفا كيزين يكون مرتفع ثم يستقر بعد بضع ايام بينما يكون بيتا منخفض ويزداد الى الضعف خلال فترة الحلب.

جدول (57) التباين في التركيب الكيميائي للمكونات الرئيسية في كيزين الأبقار.

الجزء	% من الكيزين الكلي	الجزء	% من الكيزين الكلي
الفا - كيزين	77-44,5	كابا - كيزين	26-11
الفا - اس - كيزين	60-49	كاما - كيزين	8-3
الفا - اس - 1 - كيزين	35	بيتا - كيزين	52-19
الفا - اس - 2 - كيزين	10		

جدول (58) الفروقات في محتوى الكيزين (غم 100\ مل) بين السلالات المختلفة

السلالة	الكلبي	الفا كيزين	بيتا كيزين	كاما كيزين
ايرشير	2,64	1,71	0,85	0,08
برون سوس	2,78	1,83	0,84	0,11
جرنسي	2,88	1,92	0,82	0,20
هولستين	2,38	1,58	0,60	0,29
جرسي	2,72	1,83	0,76	0,13

التركيب الكيميائي الأولي: تم تحليل الكربون، الهيدروجين، النيتروجين والكبريت للكيزين المفصول من الحليب حيث كان الكربون من 52,62 – 54%، الهيدروجين من 6,76 – 7,13%، النيتروجين 15,51 – 15,91%، الكبريت من 0,72 – 0,83% والفسفور من 0,71 – 0,88% ولايجاد محتوى البروتين لابد من ضرب قيمة النيتروجين في العامل 6,25 وهو ناتج عن تقسيم 16\100 ويستعمل العامل 6,38 لتقدير قيمة النيتروجين في منتجات الالبان لان معدل قيمة النيتروجين هي 15,67 وليست 16 ويرتبط الفسفور والكربوهيدرات مثل حامض السياليك، الهكسوزات والهكسوزامين مع البروتينات ويحتوي الفا كيزين اكثر فسفور وكاما كيزين اكثر كبريت مقارنة مع مكونات الكيزين الاخرى (حدول -60).

جدول (59) التغيرات خلال مرحلة الحلب (ايام) في مكونات الكيزين (%)

السلالة	الكيزين	0	30	100	200	300	330
جرنسي	الفا كيزين	73	65	67	67	69	70
	بيتا كيزين	19	30	30	30	27	29
	كاما كيزين	8	5	3	3	4	3
هولستين	الفا كيزين	78	68	67	67	66	67
	بيتا كيزين	14	27	27	26	26	20
	كاما كيزين	8	5	6	7	8	13

جدول (60) محتويات النتروجين، الفسفور والكبريت (غم 100\ غم) في مكونات الكيزين

الكيزين	نتروجين	فسفور	كبريت
كيزين كلي	15,63	0,86	0,80
الفا كيزين	15,53	0,99	0,72
بيتا كيزين	15,33	0,61	0,86
كاما كيزين	15,40	0,11	1,03

**التركيب الكيميائي للاحمض الامينية:** يعد من المكونات الاساسية للتعرف على البروتينات المختلفة من الناحية الحيوية حيث يملك الكيزين ومكوناته تركيز مرتفع من حامض الكلوتاميك عندما يقارن مع الاحماض الامينية الاخرى بينما يوجد البرولين، حامض الاسبارتيك، الليوسين، اللايسين والفالين على مستويات مرتفعة نسبيا في الكيزين ويعد الكيزين من المصادر الجيدة للاحمض الامينية الاساسية (جدول -61) بينما يكون كيزين حليب الجاموس فقير في الارجنين، اللايسين، الثريونين والفالين مقارنة مع كيزين حليب البقر عندما تحلل تحت نفس الظروف وكيزين حليب الماعز اقل ارجينين، ايزوليوسين وفالين عندما يقارن مع كيزين حليب البقر الا انه غني في الهستيدين والبرولين (جدول -62).

جدول (61) التركيب الكيميائي% للاحمض الامينية في كيزين حليب البقر

الحمض الاميني	كيزين كلي	الفا كيزين	بيتا كيزين	كاما كيزين
الانين	3	3,7	1,7	2,3
ارجنين	4,1	4,3	3,4	1,9
حامض الاسبارتيك	7,1	8,4	4,9	4
السستين	0,34	0,43	0,1	صفر
السستائين	صفر	صفر	صفر	صفر
الكلايسين	2,7	2,8	2,4	1,5
حامض الكلوتاميك	22,4	22,5	23,2	22,9
الهستيدين	3,1	2,9	3,1	3,7
الايزوليوسين	6,1	6,4	5,5	4,4
الليوسين	9,1	7,9	11,6	12

الحامض الاميني	كيزين كلي	الفا كيزين	بيتا كيزين	كاما كيزين
اللايسين	8,2	8,9	6,5	6,2
المثيونين	2,8	2,5	3,4	4,1
الفنيل الانين	5	4,6	5,8	5,8
البرولين	11,3	8,3	16	17
السيرين	6,3	6,3	6,8	5,5
الثريونين	4,9	4,9	5,1	4,4
التربتوفين	1,7	2,3	0,83	1,2
التايروسين	6,3	8,1	3,2	3,7
الفالين	7,2	6,3	10,2	10,5

جدول (62) التركيب الكيميائي (غم/100غم) للكيزينات من حليب الجاموس والماعز

الحامض الاميني	جاموس	ماعز
الانين	2,37	3,6
ارجنين	2,78	2,1
حامض الاسبارتيك	27,28	7,4
الستين	صفر	صفر
الستاتين	صفر	صفر
الكلايسين	8,85	2,1
حامض الكلوتاميك	صفر	20,3
المستدين	1,62	5
الايزوليوسين	13,26	4,3
اليوسين	-	9,1
اللايسين	7,56	3,5
المثيونين	2,01	6
الفنيل الانين	4,46	14,6
البرولين	-	-
السيرين	-	5,2
الثريونين	3,74	5,7
التربتوفين	4,21	4,8
التايروسين	1,45	1,3
الفالين	5,58	5,7

الاحماض الامينية في الطرف النتروجيني: يعد الحامض الاميني الارجنين واللايسين من الاحماض الامينية في الطرف النتروجيني من الكيزين الكلي، الفا كيزين، بيتا كيزين وكاما كيزين في حليب الابقار والجاموس ويوجد ارجنين فقط في الفا - اس كيزين بينما يوجد التريبتوفين في الطرف الكربوكسيلي من الفا اس-1 و 2 - كيزين.

حامض السياليك والهكسوزات الاخرى: الكيزين هو بروتين سكري والذي يحتوي حامض السياليك N-acetyl neuraminic acid, NANA وتحتوي الغدة اللبنية للبقار على سكر ثلاثي يلك حامض السياليك مرتبط مع اللاكتوز يسمى neuraminic-lactose كما تمكن بعض الباحثين من عزل جزئ يحتوي حامض السياليك مكون من o-acetylneuraminic acid ولاكتوز من لبأ الابقار وهذا السكر الثلاثي حساس الى انزيم فايروس الانفلونزا ويتشقق الى حامض السياليك واللاكتوز فالانزيم له القدرة ان يشقق الرابطة الكلايكوسيدية بين مجموعة الكيتو في حامض السياليك الى دي - كالاكتوز او دي - كالاكتوز امين زالسكريات الاخرى بواسطة Neuraminidase ويحتوي الكيزين على حامض السياليك (جدول -63) حيث يفقد الكيزين الكلي حامض السياليك عند الغسل الكحولي ويفقد الكيزين الكلي حامض

جدول (63) محتوى حامض السياليك في الكيزين ومكوناته

الكيزين	حامض السياليك ملغم / غم	الكيزين	حامض السياليك (ملغم / غم)
كيزين كلي	3,84	الفا كيزين	4,10
كيزين مغسول بالكحول	3,53	بيتا كيزين	1,36
$\alpha$ -casein A	22,2	كاما كيزين	0,82

السياليك بسبب الغسل بالكحول ويحتوي الفا كيزين مستوى مرتفع من حامض السياليك ويحتوي  $\alpha$ -casein A تركيز مرتفع من حامض السياليك ويستعمل حامض السياليك كدليل للكابا كيزين في الحليب ويمكن قياس كابا كيزين في الحليب الفرز باستعمال حامض السياليك كدليل، اضافة اللاكتوز، الكلوكتوز او الكالاكتوز الى NANA تسبب تحويل في اقصى امتصاص من 549 الى 521 ملي ميكرون، محتوى حامض السياليك في كيزين اطاعز اقل من ذلك في حليب الابقار ومحتوى حامض السياليك من حليب الابقار اقل 3,4 ملغم/غم من ذلك في حليب الابقار 5,3 ملغم/غم ويزداد محتوى حامض

السياليك مع انخفاض حجم الجزيئات وتوجد الكربوهيدرات في الكيزين بشكل خليط وليس بشكل منفرد (جدول 64).

جدول (64) محتويات الكربوهيدرات في الكيزين الكلي ومكوناته (ملغم/غم).

الكيزين	كالكتوز	كلوكوز	مانوز	هكسوزامين
كيزين كلي	1,85	1,11	0,53	2,94
الفا كيزين	0,74	-	0,47	2,11
بيتا كيزين	0,51	-	-	1,10
كاما كيزين	0,47	-	-	2,48

ذوبان الكيزينات بواسطة الهجرة الكهربائية: الفصل بواسطة الهجرة في المجال الكهربائي باستعمال هلام النشأ الحاوي 7 مولار يوريا لاذابة الكيزين الى حوالي 20 شريط الا ان اثنان منها اساسية هي الفا - اس - 1 وبيتا كيزينات، اليوريا تسبب تفكك الاواصر المحبة للدهن الا ان استعمال الهجرة في مجال كهربائي باستعمال هلام الاكريلاميد متعدد يحتوي يوريا او كبريتات صوديوم دوديسيل SDS يحصل ذوبان ضعيف لكابا كيزين بسبب وجود اواصر ثنائية الكبريتيد.

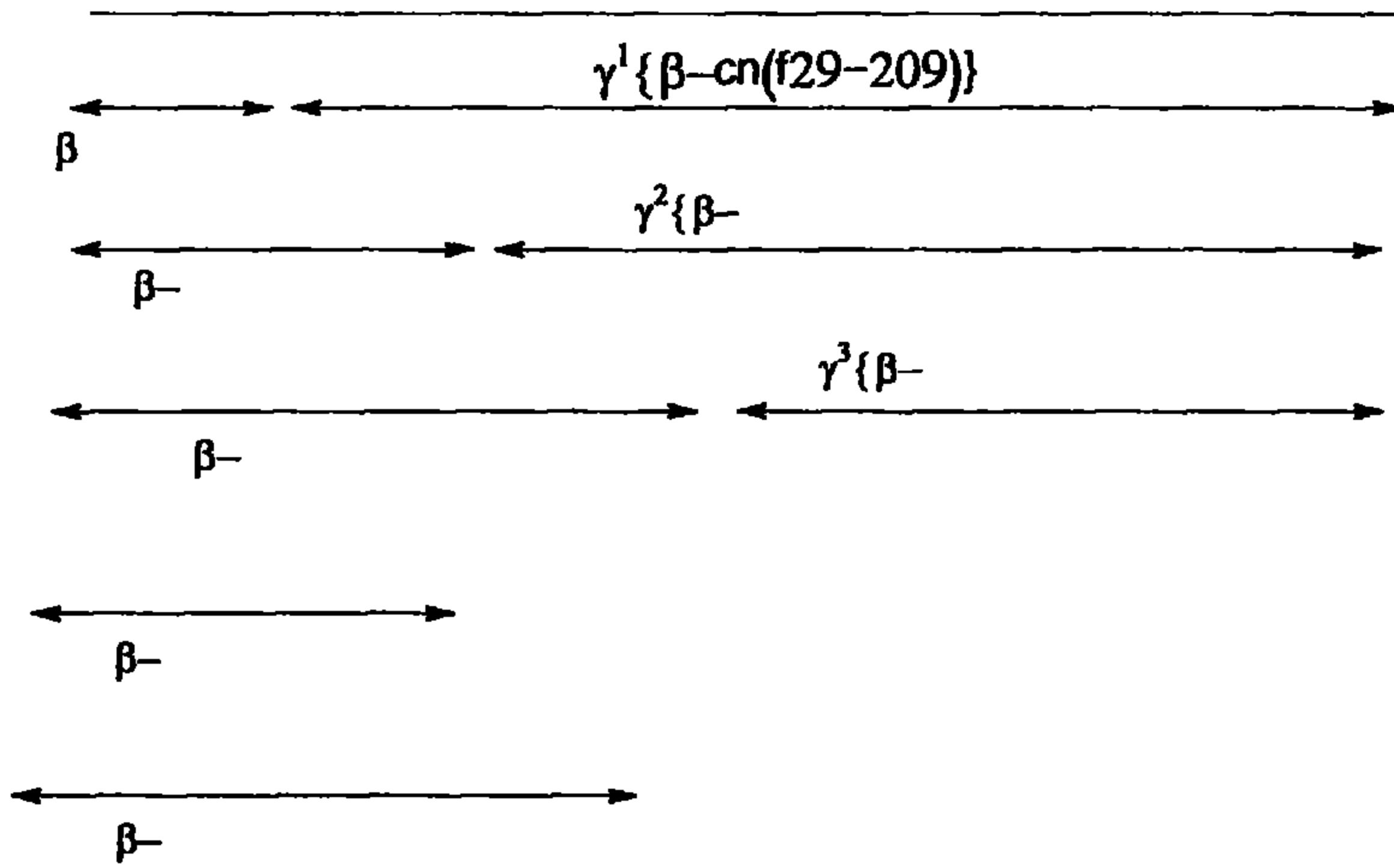
عدم التجانس الدقيق في الكيزينات microheterogeneity: هناك تباين بين الكيزينات الأربعة الفا - اس - 1، الفا - اس - 2، بيتا وكابا كيزينات للأسباب التالية:

1. التباين في درجة الفسفرة: كل الكيزينات الأربعة تكون مفسفرة ويشار إلى عدد مجاميع الفوسفات في الكيزين هو  $\alpha_{s1}-cn-9p$ ,  $\alpha_{s2}-cn-8p$  (جدول 65).
2. اصرة ثنائية الكبريتيد disulphide: الكيزينات الأساسية  $\alpha_{s1}-cn$ ,  $\beta-cn$  لا تحتوي السستين والسستئين إلا أن الكيزينات الثانوية  $\alpha_{s2}-cn$ ,  $\kappa-cn$  تحتوي كل منهما اثنان من السستئين لكل مول الذي توجد بشكل اصرة S-S داخلية وتحت الظروف غير المختزلة فإن توجد  $\alpha_{s2}-cn$  بشكل جزيئه ثنائية مرتبطة بواسطة S-S الذي تعرف  $\alpha_{s5}-cn$  بينما  $\kappa-cn$  يوجد بشكل سلاسل من الجزيئات المرتبطة بواسطة روابط S-S الذي تتراوح من ثنائية الجزيئة إلى عشر جزيئات.

جدول (65) عدد مجاميع الفوسفات في الكيزينات.

الكيزين	عدد مجاميع الفوسفات
$\alpha_{s1}$ -cn	8, 9
$\alpha_{s2}$ -cn	13, 12, 11, 10
$\beta$ -cn	4, 5
$\kappa$ -cn	3, 2, 1

3. تحلل الكيزينات الأولية بواسطة البلازمين: كما - كيزين غير متجانس ويحتوي على الأقل أربع بروتينات مميزة هي  $\gamma$  وهو الكيزين الحساس للحرارة، TS-cn الذي يذوب في البرودة ويترسب بدرجة أكثر من 20 م ثم R-cn و S-cn البروتينات الأربعة توجد في الطرف الكربوكسيلي لببتا - كيزين ويمكن ملاحظة كما - كيزينات في الشكل (20) والجدول (66)، كما - كيزينات المنتجة من ببتا - كيزين بواسطة تحلله مائيا بواسطة البلازمين أو ما يسمى proteinase الطبيعي في الحليب، أجزاء الطرف النتروجيني هي مكونات أساسية من البروتياز - ببتون وهي pp8- $\beta$ -cn(f1-105/107), pp5- $\beta$ -cn(f1-28) slow $\beta$ -cn(29-105/107), pp8-fast وهي مثل حوالي فقط 3% من الكيزين الكلي وقد يصل إلى 10% في نهاية مرحلة الحلب والإصابة بمرض التهاب الضرع وبسبب ارتفاع نقطة التعادل لها فإنه يحصل فقد بعضها عند الترسيب في نقطة التعادل،  $\alpha_{s2}$ -cn حساس للبلازمين ويحصل تحلل ثم انية أو اصر ببتيدي لتكوين 14 ببتيدي ويعمل البلازمين على تحلل  $\alpha_{s2}$ -cn في الحليب إلا أن الببتيدات المتكونه لا يمكن التعرف عليها إلا أن بعضها يتضمن الروتيوز - ببتون ويحصل تحلل  $\alpha_{s1}$ -cn أقل من  $\alpha_{s2}$ -cn ,  $\beta$ -cn وتحلل  $\alpha_{s1}$ -cn يعطي  $\lambda$  (ملتا) كيزين.



الشكل (20) المنتجات الأساسية المنتجة من بيتا - كيزين بواسطة البلازمين.

#### جدول (66) الأسماء القديمة والمقترحة لكابا - كيزين.

الاسم القديم	الاسم التجاري	التسمية الموصى بها
$\gamma$	$\gamma-A^1, \gamma^1-A^2, \gamma^1-A^3, \gamma^1-B$	B-cnA <sup>1</sup> , A <sup>2</sup> , A <sup>3</sup> , $\beta$ (f29-209)
TS-A <sup>2</sup>	$\gamma^2-A^2$	B-cnA <sup>2</sup> , (f106-209)
S	$\gamma^2-B$	B-cnB, (f106-209)
R	$\gamma^3-A$	B-cnA <sup>2</sup> , (108-209)
TS-B	$\gamma^3-B$	B-cnB(f108-209)

4. التباين في درجة اضافة الكربوهيدرات: كابا - كيزين هو بروتين الحليب الاساسي الذي يحتوي كربوهيدرات ويختلف محتوى الكربوهيدرات مما يعطي 10 أشكال من كابا - كيزين.

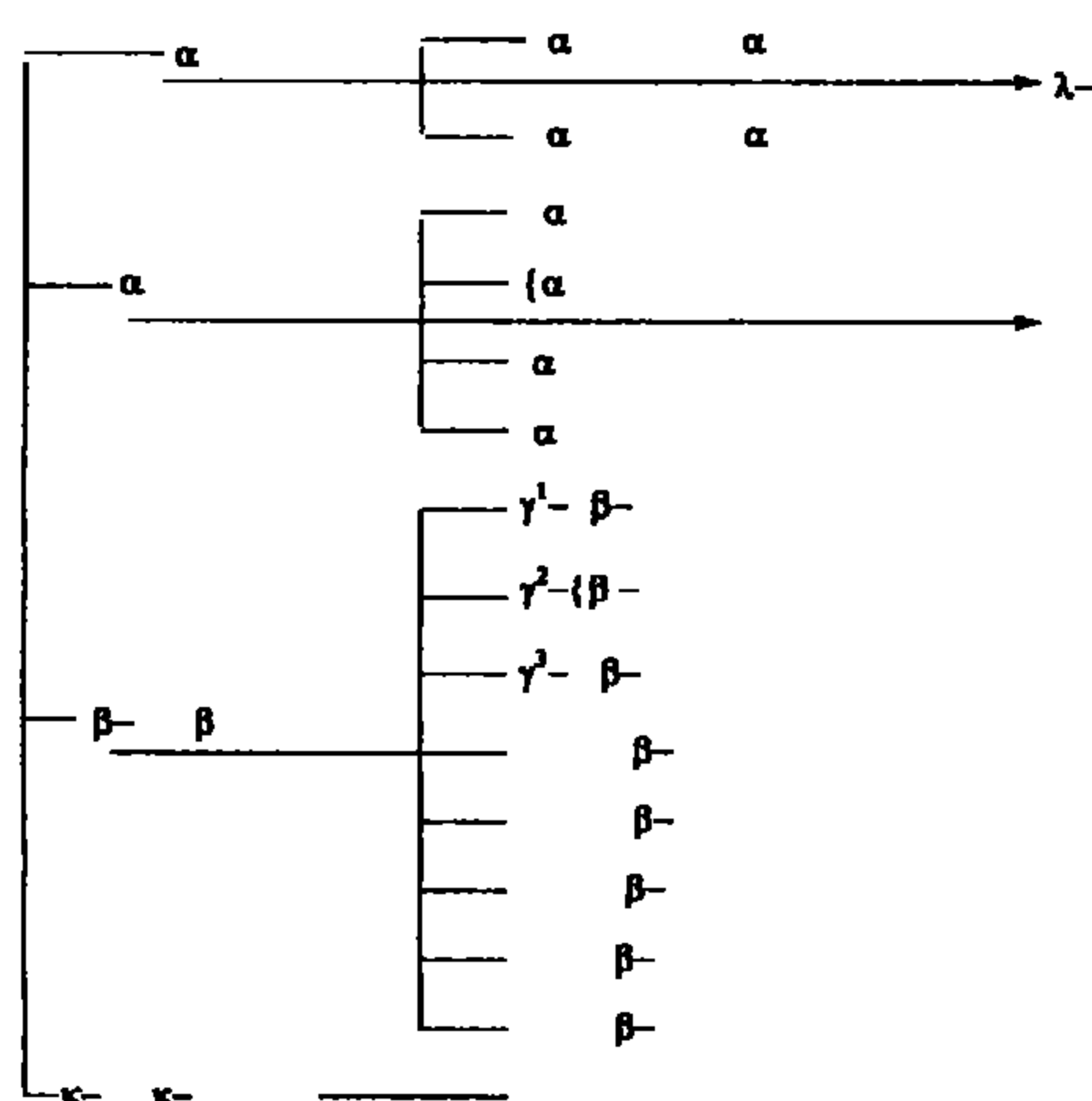
5. تعدد الأشكال الوراثية genetic polymorphism: هناك وجود شكلين وراثية معروفة من بيتالاكتوكلوبولين واربعة اشكال وراثية من الفا-أس -1- كيزين واربعة اشكال وراثية من الفا -أس -2- كيزين ومثانية اشكال من بيتا كيزين وشكلان من كابا كيزين وستة اشكال من بيتالاكتوكلوبولين من بروتينات الشرش وخاصة بيتا - لاكتوكلوبولينات موجودة في شكلين هما A, B الذي تختلف عن بعضها البعض الآخر بواسطة بضع أحماض أمينية مما يشار للحليب AA, BB, AB وهو ما يطلق عليه تعدد الاشكال الذي يحدث في كل بروتينات الحليب وهناك حوالي 30 جنس من بيتا



لاكتوكلوبولين والحليب من الحيوانات الفردية يحتوي  $\beta$ -lgA or B أو كلاهما والذي يختلف على أساس الشحنة فالأشكال الوراثة للكيزين  $\alpha_{s1}$ -cn هي  $\alpha_{s1}$ -cn-8p,  $\alpha_{s1}$ -cnB-8p,  $\alpha_{s1}$ -cnB-9p.

تسمية الكيزينات: التسمية الموصى بها هي  $\alpha_{s1}$ -canA-8p حيث أن  $\alpha_{s1}$ -cn هو الناتج الجيني وان A هو الشكل الوراثي وان 8p هو عدد مجاميع الفوسفات، الحركة في المجال الكهربائي المثبتة تعطى بين قوسين مثل  $\alpha_{s2}$ -cn-12p(1.00)، عدم التجانس والتسمية للكيزينات في حليب الأبقار مبينه في الشكل(21).

عائلة الكيزينات Casein Family: العوائل الأساسية للكيزينات في الحليب هي  $\alpha_{s1}$ -cn,  $\alpha_{s2}$ -cn، بيتا- كيزين وكاما- كيزين حيث أن  $\alpha_{s1}$ -cn هو خليط من  $\alpha_{s1}$ ,  $\alpha_{s2}$  الذي ملك سلسلة ببتيدية متعددة مع 8 أو 9 مجاميع فوسفات على التوالي بينما  $\alpha_{s2}$ -cn فهو خليط من أربعة كيزينات هي  $\alpha_{s3}$ ,  $\alpha_{s4}$ ,  $\alpha_{s6}$ ,  $\alpha_{s2}$  مع سلسلة ببتيدية متعددة إلا أن تحتوي 10,11,12,13 مجاميع فوسفات على التوالي في حين بيتا- كيزين وكابا- كيزين تختلف في محتوى الفسفور فهي 5,1 مجموعة فوسفات على التوالي وكاما- كيزين مثل أجزاء من بيتا- كيزين المتحللة بفعل البلازمين وهي كاما-1، كاما-2 وكاما-3.



الشكل (21) عدم تجانس كيزين الأبقار.

$\alpha_s$ -caseins: يملك 199 حامض أميني حيث تتوزع الأحماض الأمينية الحامضية والقاعدية بصورة غير منتظمة على طول السلسلة وعدد كبير منها يكون غير محب للماء، هناك تسلسلين تتكون من 15 حامض أميني في السلسلة الببتيدية المتعددة ملك 10 أحماض أمينية معروفة وتتألف من نوع من السلاسل الببتيدية المتعددة هي  $\alpha_{s1}$ -cn والذي يتضمن  $\alpha_{s1}$ ,  $\alpha_{s2}$  كيزينات بينما الآخر هو  $\alpha_{s2}$ -cn ويتألف من  $\alpha_{s4}$ ,  $\alpha_{s6}$ ,  $\alpha_{s3}$ ,  $\alpha_{s2}$  وهو المسؤول عن قوام الجبن وأشكاله الوراثية مسؤولة عن الطعم المر في الجبن لان الببتيدات المرة تحتوي نسبة عالية من الأحماض الأمينية غير المحبة للماء في الجهة الكربوكسيلية من التسلسل للأحماض الأمينية في ألفا - اس - كيزين ويتولد الببتيد المر من الأحماض الأمينية من 32 - 43 في ألفا - اس - كيزين وهو التسلسل التالي:

Phe-Phe-Val-Ala-Pro-Phe-Pro-Glu-Val-Phe-Gly-Lys-Phe-Tyr

|  
Phe-Leu-Glu-Pro

وكذلك الأحماض الأمينية في التسلسل من 145 إلى 150 من ألفا - اس هي Phe-Tyr-Pro-Glu-Leu-Phe بينما الببتيد الثالث هو

Glu-Val-Leu-Asn-Asn-Glu-Asn-Leu-Leu-Ala-Pro-Phe

|  
Pro-Gly-Phe-Val-Glu

$\alpha_{s0}$ -cn: يملك سلسلة ببتيدية مائلة إلى  $\alpha_{s1}$  إلا انه يختلف عنه وعن بيتا- كيزين في الحامض الأميني السيرين في الموقع 41 الذي يحتوي مجموعة فوسفات إضافية حيث يوجد في موقعين للفوسفات قريبة من الطرف النتروجيني في السلسلة الببتيدية المتعددة وإضافة الفسفور الى هذا الطرف تكون بطيئة وهو يعود الى عائلة  $\alpha_{s1}$ -cn وهو يملك نفس سلسلة  $\alpha_{s1}$ -cn المولفة من 199 حامض أميني.

$\alpha_{s1}$ -cn: وهو المركب الرئيسي من عائلة  $\alpha_{s1}$ -cn الذي يتألف من 199 حامض أميني في حليب الأبقار الذي يوجد بشكل سلسلة منفردة يملك شحنات عالية منطقة متحللة بين الأحماض الأمينية في الموقع 41 و 80 الذي يحتوي 8 مجاميع فوسفات ترتبط مع السيرين وثلاث مناطق محبة للدهن من 1-4 ، 90-110 ، 130-199 مع منطقة قطبية مشحونة من 45-89 وجود البرولين مسؤول عن المناطق المحبة للدهن وتحلل  $\alpha_{s1}$ -cn يعطي كيزين، التداخلات بين المجاميع المحبة للدهن تلعب دوراً مهماً في ارتباط  $\alpha_{s1}$ -cn

ومجاميع الفوسفات ترتبط مع الحامض الأميني السيرين، سبع منها موجودة في الطرف الكربوكسيلي مرتبطة في التسلسل من 43-80 ويملك الطرف الأميني (النروجيني) 12 حامض أميني كربو كسيلي وسبع مجاميع فوسفات ومرتفع في محتوى البرولين مما يؤثر على التركيب البنائي الأولي الخلزوني وتركيب بيتا، الصفة المحبة للدهن المرتفعة تقع ما بين 100-199 الذي تكون مسؤولة عن الارتباط الذاتي للجزيئة وهناك وجود خمسة أشكال وراثية هي A,B,C,D,E إلا أن الشكل بيتا هو الأكثر شيوعا وتختلف الأشكال الوراثية في محتوى الفسفور، الشكل D نادر الحدوث ويملك مجموعة فوسفات إضافية ترتبط مع Thr بينما الشكل A يملك تركيب مشابه إلى B ماعدا تسلسل الأحماض الأمينية من 14-26 المفقودة، تركيب  $\alpha_{s1}$  الذي يختلف كلياً عن الكيزينات الأخرى ماعدا التسلسل من 63-70 (Glu-Serp-Ile-Serp-Serp-Glu-Glu-) وتشكل عائلة  $\alpha_{s1}$ -cn حوالي 38,5% من الكيزين الكلي، التركيب الكيميائي للأحماض الأمينية في الكيزين  $\alpha_{s1}$ -cn مبين في الجدول (67) ويمكن بيان موقع وطبيعة الاختلافات بين الأشكال الوراثية المختلفة في  $\alpha_{s1}$ -cn (جدول 68)، أقل حساسية تجاه proteinase من بيتا - كيزين كما يكون أكثر حساسية للتحلل المائي بواسطة المنفعة بدرجة الحرارة العالية، فأن proteinase يسبب تحرير طعم مر من  $\alpha_{s1}$ -cn في التسلسلات 14-17, 17-21, 21-23, 23-26, 26-33, 99-101, 145-150، أن طبيعة وموقع الاختلافات بين الأشكال الوراثية هي الشكل C الذي يملك Gly بدلا من Gln في الموقع 192 والشكل D يملك Thrp بدلا من Ala في الموقع 53 والشكل A لا يحتوي الببتيد من 14-26 وهناك ثلاث مناطق محبة للدهن تتضمن الأحماض الأمينية في التسلسلات بين 1-90, 44-113, 132-199 ومنطقة حساسة لا يونات الكالسيوم في التسلسل من 41-80 الذي تحتوي مجاميع من Serp ويختلف الشكل  $\alpha_{s1}$ -cnD عن  $\alpha_{s1}$ -cnB في استبدال Ser بواسطة pro والشكل D  $\alpha_{s1}$ -cn يملك Thrp بدلا من Ala في الموقع 53 (جدول 69)

جدول (67) تركيب الأحماض الأمينية في البروتينات الرئيسية الذي تحدث في حليب الماشية الأوروبية

ACID	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Asp	7	4	4	4	4	2	2	11	9
Asn	8	14	7	5	3	1	1	5	12
Thr	5	15	14	9	8	4	4	8	7
Ser	8	6	12	11	10	7	7	7	7

Serp	8	11	1	5	1	0	0	0	0
Glu	24	25	12	18	11	4	4	16	8
Gln	15	15	14	21	21	11	11	9	5
Pro	17	10	20	35	34	21	21	8	2
Gly	9	2	2	5	4	2	2	3	6
Ala	9	8	15	5	5	2	2	14	3
½Cys	0	2	2	0	0	0	0	5	8
Val	11	14	11	19	17	10	10	10	6
Met	5	4	2	6	6	4	4	4	1
Ile	11	11	13	10	7	3	3	10	8
Leu	17	13	8	22	19	14	14	22	13
Tyr	10	12	9	4	4	3	3	4	4
Phe	8	6	4	9	9	5	5	4	4
Trp	2	2	1	1	1	1	1	2	4
Lys	14	24	9	11	10	4	3	15	12
His	5	3	3	5	5	4	3	2	3
Arg	6	6	5	4	2	2	2	3	1
PyrGlu	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Total	199	207	169	209	181	104	102	162	123
Mol.wt	23612	25228	19005	23980	20520	11822	11557	18362	14174

$$1 = \alpha_{s1}-cnB \quad 2 = \alpha_{s1}-cnA \quad 3 = cnB \quad 4 = \beta-cnA^2 \quad 5 = \gamma^1-cnA^2 \quad 6 = \gamma^2-cnA^2 \quad 7 = \gamma^3-cn \quad 8 = \beta-LgA \quad 9 = \alpha LaB$$

جدول (68) موقع وطبيعة الاختلافات بين الأشكال الوراثية المختلفة.

الموقع AA	المحل A	المحل B	المحل C	المحل D
14-26	لا يوجد	يوجد	يوجد	يوجد
53	Ala	Ala	Ala	Thrp
192	Glu	Glu	Gly	Glu

$\alpha_{s2}-cn$ : يتكون من 209 حامض أميني وذات وزن جزيئي 25235 وهو المكون الأساسي من عائلة  $\alpha_{s2}-cn$  وهو مركب ثانوي في كيزين حليب الأبقار وهو خليط من أربع بروتينات هي  $\alpha_{s6}-cn, \alpha_{s4}-cn, \alpha_{s3}-cn, \alpha_{s2}-cn$  مع سلسلة ببتيدية متعددة تحتوي 10، 11، 12، 13 مجاميع فوسفيت على التوالي ومحتواه من 10-11% من الكيزين الكلي في حليب الأبقار وحليب الجاموس يحتوي اثنان من  $\alpha_{s2}-cn$  الذي يحتوي 10، 11 مجموعة فوسفيت وتوجد بتركيز مرتفع في حليب الماعز مقارنة إلى  $\alpha_{s1}-cn$  وترتبط مجاميع الفوسفيت إلى السيرين الذي يكون أكثر الكيزينات محب للماء ويملك مجاميع مشحونه في المواقع من 8-16، 56-61، 129-133 ومجموعة قوية في الطرف الكربوكسيلي غير محبة للماء في المواقع من 160-207 ثم مجموعة خفيفة غير محبة للماء في المواقع 90-

120، التركيب الكيميائي للأحماض الأمينية مبينه في الجدول (67) ويملك أربعة أشكال وراثية هي D,C,B,A

جدول (69) موقع استبدال الأحماض الأمينية في الأشكال الوراثية لبروتينات الحليب.

المواقع							البروتين			
192		59		53		14 – 26		المحل	α-s1-cn	
						Delete		A		
Glu		Gln		Ala				B		
Gly								C		
						Thrp		D		
Gly		Lys						E		
122	106	67	37		36	35	18		B-cn	
Ser	His	His	Glu		Glu	Serp		A <sup>1</sup>		
Ser	His	Pro	Glu		Glu	Serp		A <sup>2</sup>		
Ser	Gln	Pro	Pro		Glu	Serp		A <sup>3</sup>		
Arg	His	His	His		Glu	Serp		B		
Ser	His	His	His		Glu	Ser		C		
							Lys	D		
Ser	His	Pro	Pro		Lys	Serp		E		
148			136						K-cn	
Asp			Thr					A		
Ala			Ile					B		
Glu								A	A-La	
Arg								B		
158	130	129	118	78	64	59	50	45		B-Lg
			Val		Asp	Gln		Glu	A	
Glu	Asp	Asp	Ala	Ile	Gly	Gln	Pro	Glu	B	
			Ala		Gly	His		Glu	C	
						Gln		Gln	D	
Gly	Tyr	Tyr					Ser		E	
			Val		Asp	Gln			Dr	

(الشكل -22)، تختلف الأشكال الوراثية بعضها عن البعض الآخر في محتواها من الفسفور، الكيزين  $\alpha_{s2}$ -cn هو جزيئة ثنائية مكونه من  $\alpha_{s3}$ -cn,  $\alpha_{s4}$ -cn الذي ترتبط مع بعضها البعض الآخر بواسطة رابطة S-S، الشكل الوراثي  $\alpha_{s2}$ -cnD يشبه الشكل الوراثي  $\alpha_{s1}$ -can الذي يفقد تسعة أحماض أمينية والذي تكون أحد المواقع الثلاثة التالية وهي 50-51, 58-59, 52-60  $\alpha_{s2}$ -cn يشبه كابا - كيزين ولا يشبه  $\alpha_{s1}$ -cn وهو

يشبه كابتا - كيزين لأنه يحتوي مجموعة من أحماض السستائيين ويشبه  $\alpha_{s1}$ -cn لأنه يكون غير ذائب بوجود أيون الكالسيوم، الشكل الوراثي الأكثر شيوعاً هو A الذي يملك التركيب الأولي مع اختلافات في مواقع مجاميع الفوسفات (الشكل -22) ويحتوي الشكل A على 11 مجموعة فوسفات مرتبطة مع السيرين ومجاميع الفوسفات تقع في الطرف النتروجيني من السلسلة الببتيدية وتسلسل الطرف النتروجيني من 1-68 والطرف الوسطي بين 90-120 والطرف الكربوكسيلي من 160-207 فالطرف الوسطي محب للدهن فالشكل D ناتج عن حذف في تسلسل الأحماض الأمينية في الموقع 50-51، 58-59، 52-60 أي أن الحذف يزيل ثلاث مجاميع فوسفات مما يجعل تركيبه يختلف عن الشكل a، إمكانية استبدال الكلايسين للسيرين المفسفر (جدول -69).

بيتا - كيزين  $\beta$ -casein: يوجد في كل أنواع الحليب ويتكون من 209 حامض أميني مع 5 مجاميع فوسفات الذي ترتبط مع السيرين والذي يكون خالي من روابط S-S، الطرف الكربوكسيلي من السلسلة الببتيدية مسؤول عن الطعم المر، قوة ارتباط بيتا - كيزين قوية بوجود أو عدم وجود الكالسيوم الأيوني، فقد 20 حامض أميني

H-Lys-Asn-Thr-Met-Glu-His-Val-Serp-Serp-Serp-Glu-Glu-Ser-Ile-Ile-Serp-Gln-Glu-Thr-Tyr-Lys-Gln-Glu-Lys-Asn-Met-Ala-Ile-Asn-Pro-Ser-Lys-Glu-Asn-Leu-Cys-Ser-Thr-Phe-Cys-Lys-Glu-Val-Val-Arg-Asn-Ala-Asn-Glu-Glu-Glu-Tyr-Ser-Ile-Gly-Serp-Serp-Serp-Glu-Glu-Serp-Ala-Glu-Val-Ala-Thr-Glu-Glu-Val-Lys-Ile-Thr-Val-Asp-Asp-Lys-His-Tyr-Gln-Lys-Ala-Leu-Asn-Glu-Ile-Asn-Gln-Phe-Tyr-Gln-Lys-Phe-Pro-Gln-Tyr-Leu-Gln-Tyr-Leu-Tyr-Gln-Gly-Pro-Ile-Val-Leu-Asn-Pro-Try-Asp-Gln-Val-Lys-Arg-Asn-Ala-Val-Pro-Ile-Thr-Pro-Thr-Leu-Asn-Arg-Glu-Gln-Leu-Serp-Thr-Serp-Glu-Glu-Asn-Ser-Lys-Lys-Thr-Val-Asp-Met-Glu-Serp-Thr-Glu-Val-Phe-Thr-Lys-Lys-Thr-Lys-Leu-Thr-Glu-Glu-Glu-Lys-Asn-Arg-Leu-Asn-Phe-Leu-Lys-Lys-Ile-Ser-Gln-Arg-Tyr-Gln-Lys-Phe-Ala-Leu-Pro-Gln-Tyr-Leu-Lys-Thr-Val-Tyr-Gln-His-Gln-Lys-Ala-Met-Lys-Pro-Trp-Ile-Gln-Pro-Lys-Thr-Lys-Val-Ile-Pro-Tyr-Val-Arg-Tyr-Leu-OH

الشكل (22) تسلسل الأحماض الأمينية في  $\alpha_{s2}$ -can يبين مواقع 9 من 10-13 فوسفات

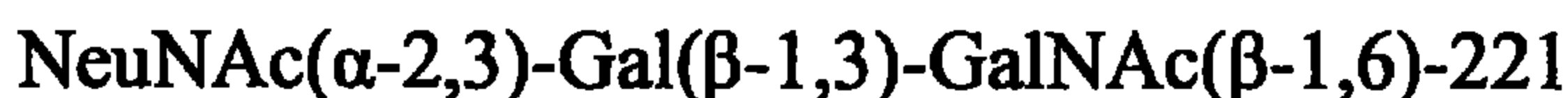
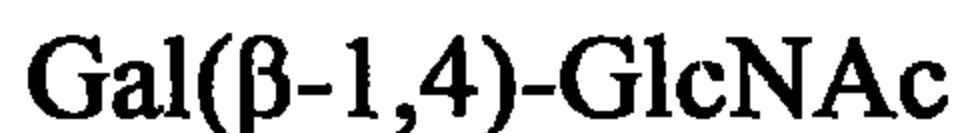
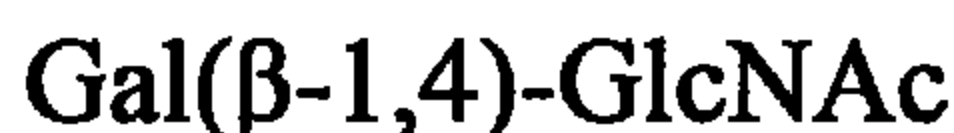
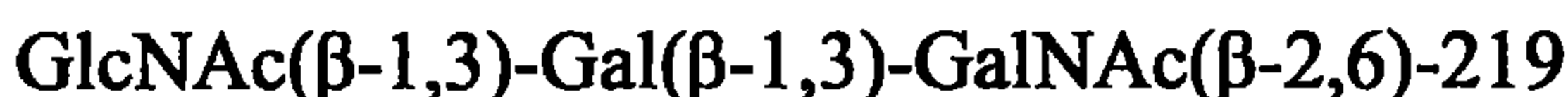
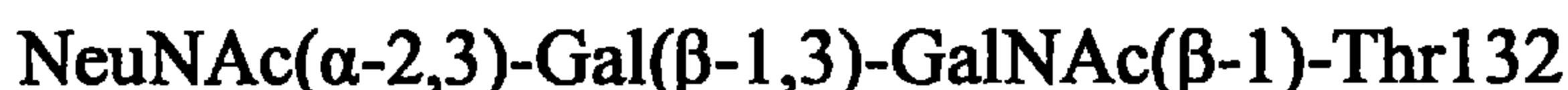
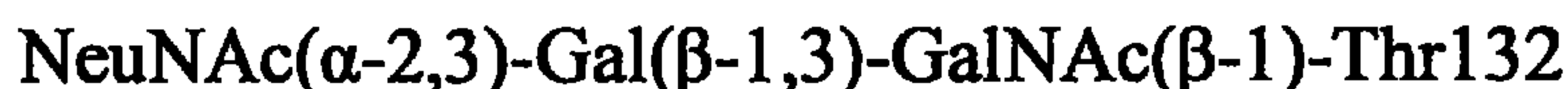
من الطرف الكربوكسيلي يحطم قابلية الارتباط، الوزن الجزيئي 24500 دالتون، الطرف النتروجيني يحتوي مجاميع الفوسفوسيرين ويحمل الأحماض الأمينية الحامضية بينما الطرف الكربوكسيلي من 136-209 الذي يحتوي العديد من الأحماض الأمينية القطبية الذي تكون محبة للدهن، الأشكال الوراثة للبيتا- كيزين هي  $A^1, A^2, A^3, B_1, B_2, C, D, E$  إلا أنه الأكثر شيوعاً هو  $A^2$  الذي يختلف عن الأخرى الذي يحتوي هستدين في الموقع 106 للشكل  $A^1, A^2, B, C$  الذي يصبح كلوتامين في الموقع 106 للشكل  $A^3$  وسيرين في الموقع 122 في  $A, C$  وارجنين في الموقع 122 في الشكل  $B$  وبرولين في الموقع 67 في الشكل  $A^2, A^3$  والذي يكون هستدين في الشكل  $A^1, C, B$  وعندما يكون الحامض الأميني ser في الموقع 35 والحامض الأميني Lys في الموقع 37 يكون الشكل C وعندما يكون Serp في الموقع 35 والحامض الأميني Glu في الموقع 37 في الأشكال A, B يتحلل بيتا - كيزين بواسطة proteinase مما يؤدي ذلك إلى تكوين  $\gamma^1, \gamma^2, \gamma^3$  حيث أن نواتج تلك البروتينات هي PP8 fast, PP8 slow, PP5, PP8 ويتألف PP8 fast من 1-28 والمركب PP5 مكون من قسمين هما من 1-105 ومن 1-107 الذي تتحرر خلال عملية التحلل المائي للبيتا- كيزين مع البلازمين، الأجزاء المتبقية من الأحماض الأمينية من 107-29، 105-29 تعرف PP8 slow (الشكل - 21)، المناطق المحبة للدهن في المناطق من 52-60، 77-87، 187-195 فالتركيب الكيميائي للأحماض الأمينية مبين في الجدول (67)، يعمل إنزيم البلازمين على تشقق بيتا- كيزين ونقاط التشقق في الأحماض الأمينية في المواقع 28\29، 105\106، 107\108 لتكوين  $\gamma^1$  من 29-209،  $\gamma^2$  من 106-209 و  $\gamma^3$  من 108-209، الطرف الأميني من السلسلة ناتج عن تشقق يؤدي إلى تكوين PP وهو جزء من بروتينات الشرش، فالأجزاء من 1-105، 1-107 هي PP5 والجزء من 1-28 هو PP8 fasat بينما من 28-107، 28-105 هي PP8 slow ويشكل بيتا- كيزين 36,7% من الكيزين الكلي (الشكل - 20).

كابا - كيزين k-casein: هو كيزين غير حساس للكالسيوم وهو الكيزين الأساسي الذي يتأثر بواسطة الكيموسين خلال المرحلة الأولى منتخثر الحليب وهو يلعب دوراً مهماً في ثبات معقد حبيبة الكيزين في الحليب الطبيعي الذي يشقق بواسطة إنزيم الرنين لتكوين بارا- كابا- كيزين وماكروكلايكوببتيد وهو يعمل على تثبيت بقية لالكيزينات وهو ذو وزن جزيئي من 17000-19000 دالتون ويحتوي كربوهيدرات في الجزء ماكروكلايكوببتيد وكما يملك مجموعة فوسفات واحدة الذي ترتبط إلى السيرين ومجاميع من السكريات الثلاثية أو الرباعية ويملك 169 حامض أميني (جدول - 67) ويعزى عدم تجانسة

الى الاشكال الوراثية والتركيب الكيميائي غير المتماثل لمجاميع الكربوهيدرات الموجودة في المنطقة المحبة للدهن في الموقع من 25-79 ويحتوي أحماض أمينية عطرية ومجموعة الفوسفيت ترتبط مع الحامض الأميني السيرين في الموقع 149 كما يحتوي على ثلاث سكريات هي كالاكتوز، N-acetyl galactosamine N-acetyl neuraminic acid وترتبط السكريات الثلاثية إلى الحامض الأميني الثريونين في الموقع 133 فالطرف النتروجيني من سلسل الأحماض الأمينية هو حامض الكلوتاميك الذي يملك أواصر S-S ويحصل تحلل كايا- كيزين بواسطة إنزيم الرنين بين الحامض الأميني Phe في الموقع 105 والحامض الأميني الميثيونين في الموقع 106 ويكون بارا- كايا - كيزين خالي من السكريات الذي توجد في الكلايكوببتيد الذي يتعرض الى هضم انزيمي ، فان الثريونين في الموقع 133 في الابقار و 135 في كايا - كيزين الماعز هو الحامل للسكر والرابطة هي كلايكوسيدية ليس سبب زيادة الامتصاصية في طول موجي 241 نانوميتر بل بسبب تكوين galactosimidol وخلال المرحلة الاولى من عمل الكيموسين على كايا - كيزين في حليب الابقار فانه يحصل تشقق الرابطة بين الفنيل الانين والميثيونين مما يكون بارا - كايا- كيزين غير الذائب وجزء ذائب يحتوي caseinoglycopeptide، فالطرف النتروجيني يملك بارا- كايا - كيزين الذي يحتوي اثنان من الحامض الأميني السستائين وطرف كربوكسيلي يعرف ماكروكلايكوببتيد الذي يحتوي مجاميع الفوسفيت والكربوهيدرات والأشكال الوراثية (جدول-69)، يقع السستين في الموقع 11، 88 فالجزء من 1-105 يعرف بارا- كايا - كيزين بينما الجزء من 106-169 يعرف ماكروكلايكوببتيد، الطرف النتروجيني يكون مناطق دائمية محبة للدهن بينما الطرف الكربوكسيلي يكون مناطق قطبية ولا توجد أحماض أمينية سالبة في الطرف الكربوكسيلي لغاية 53 مما تجعله محب للماء وهناك شكلين من كايا - كيزين هما B , A الذي يختلف في Ile/Thr في الموقع 136 و ala/Asp في الموقع 148 ومجموعة بروتين سكري في الموقع 131 الذي ترتبط إلى البروتين في الموقع 131 حيث يحصل استبدال الحامض الأميني Thr في الشكل A في الموقع 136 إلى Ile في الشكل B والحامض الأميني Asp في الموقع 148 إلى Ala، الشكل A أكثر شيوعا من B ويتكون التركيب الكيميائي للأحماض الأمينية من 169 حامض أميني (جدول-67) وطبقا لمحتوى الكربوهيدرات في كايا - كيزين يمكن تقسيمه إلى خمس مناطق رئيسية واثنان ثانوية جميعها تحتوي مجموعة فوسفيت واحدة وتتضمن المناطق الرئيسية منطقة خالية من الكربوهيدرات، منطقة تحتوي مول واحد من الكلاكتوز ومول واحد من الكالاكتوز امين لكل مول كايا- كيزين، منطقة تملك مول واحد لكل من الكالاكتوز، GalNAc, NeuNAc لكل مول كايا - كيزين ومنطقة تملك 3 مولات من الكلاكتوز و 2



مول من كل من GalNAc, NeuNAc بينما المناطق الثانوية تختلف قليلا في محتوى  
الاحماض الامينية وتحتوي 1 أو 2 من مجموعة الكربوهيدرات وكل مجموعة تلك 1 مول من  
كل من الكالاكتور، GalNAc, NeuNAc حيث أن مجموعة الكربوهيدرات ترتبط في كلا  
الجزئين من كبا - كيزين (الشكل -23). التركيب البنائي الأولي للكبا - كيزين مع  
الشكل B يحتوي اكثر واحد من Ala و Ile من الشكل A.



الشكل (23) وجود الكربوهيدرات في كبا - كيزين الحليب.

يرتبط مع الكلايكوسيل في حليب الام وهو المسؤول عن الجزء الفعال المضاد للبكتريا في حليب الام حيث أن الاستلة أو إضافة المثلث تحدث مع السكر، ارتفاع مستوى الكلايكوسيل في كبا - كيزين حليب الام يعطية وزن جزيئي مرتفع، ويحتوي كبا - كيزين حوالي 10% من الكربوهيدرات ويحتوي اقل فسفور مقارنة مع الكربوهيدرات الأخرى ويتكون من سلسلة ببتيدية متعددة منفردة ويملك مجموعتين من السستائيين وهناك سبعة أشكال مختلفة في محتوى الكربوهيدرات المرتبطة إلى السلسلة الببتيدية المتعددة من خلال روابط كلايكوسيدية مع الثريونين وتحدث الكربوهيدرات في سلاسل قصيرة مكونه من N-acetyl neuraminic acid مرتبطة إلى كالاكتور الذي يرتبط إلى N-galactosamine وتتألف عائلة كبا - كيزين من مركبات رئيسية خالية من الكربوهيدرات وهناك على الأقل ست مركبات ثانوية وهي خليط من جزيئات متعددة مرتبطة بواسطة روابط S-S داخلية ويختلف الشكل A عن الشكل B في استبدال Thr في الموقع 136 للحمض الأميني Ile في الشكل B في نفس الموقع و Asp في الشكل A للحمض الأميني Ala للشكل B في الموقع 148. الثريونين يقع في الموقع 133، 131، 135، 136 وهي نقاط ارتباط السكريات المتعددة قصيرة السلسلة من خلال روابط كلايكوسيدية. الشكل A خالي من الكربوهيدرات لأن Ile يحل محل Thr.

كما - كيزينات  $\gamma$ -caseins: هو الطرف الكربوكسيلي من تسلسل الأحماض الأمينية من بيتا - كيزين وهي ناتجة عن تشقق بيتا - كيزين في الموقع 28\29، 105\106، 107\108 بواسطة إنزيم البلازمين والببتيدات من 29-106، 209-209، 107-209 تكون  $\gamma^1, \gamma^2, \gamma^3$  (الشكل 20 و 21) الذي تظهر في الشرش عند ترسيب الكيزين بالحمض لتكوين pp في الموقع من 1-105، 107-107 الذي تعرف PP5 ومن 1-28 تعرف pp8 fast بينما من 29-105، 29-107.

تعرف pp8 slow (الشكل 20 و 21) وهناك أربعة أشكال وراثية من كما - كيزين هي  $A^1, A^2, A_3, B$  ويشكل حوالي 2% من الكيزين الكلي في حليب الأبقار ويتكون من R, S, TS الذي لها علاقة مع بيتا - كيزين بسبب تشقق الاصرة بين الحمض الأميني اللايسين في الموقع 28 والكلايسين في الموقع 29.

## انواع الكيزينات

1. الكيزين عالي الكالسيوم: حيز الحليب بدرجة حرارة 90 م لمدة 20 دقيقة ثم حقنه مع كلوريد الكالسيوم لعاية 0,2% ثم فصل الخثرة وغسلها ثم تجفيفها لانتاج منتج غير ذائب وحبيبي ويمكن الحصول على خثرة أكثر أو أقل ذوبان بالمعاملة مع صوديوم متعدد الفوسفات ثم تجفيف بالرداذ واستعمال 2-2,5% من الفوسفات المتعددة ينتج كيزين عالي الكالسيوم  $Hi-Cal_2$  ذو سعة الارتباط بالماء منخفضة بينما المعاملة مع 6% متعدد الفوسفات يعطي منتج ذائب  $Hi-Cal_6$  ذو سعة ارتباط مع الماء جيدة.
2. كيزين متوسط الكالسيوم: ارتباط الحامض وكلوريد الكالسيوم ينتج منتج متوسط الكالسيوم ويحضر من حيز الحليب بدرجة 90 م 10 دقيقة ويعامل مع 0,06% من كلوريد الكالسيوم ثم ينظم الاس الهيدروجيني الى 5,3 ثم يغسل ويجفف او ينشر باضافة هيدروكسيد الصوديوم الى 6 يعطي منتج مشابه الى الكيزين مرتفع الكالسيوم  $Hi-Cal_2$  او مع هيدروكسيد الصوديوم الى 6,7 يعطي منتج مشابه الى  $Hi-Cal_6$ .
3. كيزين منخفض الكالسيوم: منتج يحتوي 0,5% كالسيوم ويحضر من تسخين الحليب الى 90 م 10 دقيقة من خلال تنظيم اس هيدروجيني للحليب الى 4,6 مع اضافة 0,03% كلوريد الكالسيوم ثم يجفف الناتج ويذاب في هيدروكسيد الصوديوم في اس هيدروجيني 6,7.

## تأثير مرض التهاب الضرع على الكيزينات

يقل تركيز الكيزين الكلي مع زيادة عدد الخلايا الجسدية حيث يلاحظ زيادة في محتوى الكيزين الكلي من 2,7-2,8% بعد الإصابة بمرض التهاب الضرع حيث ان محتوى الكيزين الكلي هو 2,1، 2,4% في الربعين لنفس البقرة مع عدد الخلايا الجسدية كما يحصل انخفاض محتوى الكيزين في حليب الابقار المصابة مقارنة مع الاعتيادية (جدول-65) ويقل محتوى الفا - كيزين عند الإصابة بمرض التهاب الضرع ويمكن ملاحظة الانخفاض فيتركيز الفا - كيزين مع زيادة عدد الخلايا الجسدية وهناك انخفاض معنوي في الفا - اس - كيزين مع زيادة عدد الخلايا الجسدية كما يحصل انخفاض في بيتا - كيزين في الارباع المصابة مقارنة مع الاعتيادية ويزداد محتوى كابا - كيزين مع زيادة عدد الخلايا الجسدية.

بعض الصفات المهمة للكيزينات

1. التركيب الكيميائي composition Chemical: الصفات الكيميائية والفيزيوكيميائية الأساسية لبروتينات الحليب الأساسية تتضمن الوزن الجزيئي للأحماض الأمينية كالبرولين والسستائين وأواصر ثنائية الكبريتيد الداخلية والفوسفات والكربوهيدرات والصفات المحبة للدهن والشحنات والامتصاص بطول موجي 280 نانومتر (جدول 70).

جدول (70) صفات بعض البروتينات في حليب الأبقار.

الصفة	1	2	3	4	5	6	7
Mol. Wt.	23614	25230	23983	19023	14176	18363	66267
AA	199	207	209	169	123	162	582
Pro	17	10	35	20	2	8	34
Cysteine	Zero	2	Zero	2	8	5	35
s-s bond	Zero	Zero	Zero	Zero	4	2	17
فوسفيت	8	11	5	1	Zero	Zero	Zero
كربوهيدريت	Zero	Zero	Zero	-	-	-	Zero
محب للدهن	4.90	4.70	5.60	5.10	4.70	5.1	4.30
الشحنة	-0.10	-0.07	-0.06	-0.02	-0.02	-0.04	-0.02
الامتصاص	10.10	14	5.40	10.50	20.90	9.50	6.80

$$1 = \alpha_{s1}-cn B 8p \quad 2 = \alpha_{s2}-cn A 11p \quad 3 = \beta-cn A^2 5p$$

$$4 = \kappa-cn B \quad 1p5 = \alpha-La B \quad 6 = \beta-lg B \quad 7 = \text{serum albumin}$$

2. التركيب الكيميائي للأحماض الأمينية: التركيب الكيميائي للأحماض الأمينية للكيزينات الرئيسية في الحليب مبينه في الجدول (67) ويمكن ملاحظة الأحماض الأمينية المستبدلة في الأشكال الوراثية الأساسية من التراكيب البنائية الأولية (الأشكال من 22, 23) ومن صفات الأحماض الأمينية هي:

أ. كل الكيزينات تلك محتوى مرتفع من الأحماض الأمينية القطبية 35-45% وهي Val, Ile, Phe, Tyr, Pro الذي تكون قليلة الذوبان من الأنظمة السائلة

و ذات محتوى مرتفع من مجاميع الفوسفات ومستويات منخفضة من الأحماض الأمينية الحاوية كبريت ومحتوى مرتفع من الكربوهيدرات في حالة كابتا - كيزين الذي يؤثر على الصفات غير القطبية، تكون ذائبة في الماء ويمكن تحضير محاليل بروتينية تحتوي لغاية 20% بروتين في الماء بدرجة 80-90 م، درجة الحرارة العالية أساسية لرفع اللزوجة والذي تكون عامل محدد في تحضير محاليل الكيزين، اللزوجة العالية تنعكس على السعة العالية للارتباط مع الماء وهي 2,5 غم من البروتين / غم من الماء، ارتفاع سعة ارتباط الكيزين مع الماء تعطي صفات وظيفية مرغوبة جدا للاندماج في الأغذية المختلفة مثل قابلية الخفق.

ب. كل الكيزينات تلك محتوى مرتفع من البرولين وهي 35, 10, 17, 20 حامض أميني من البرولين في  $\alpha_{s1}-cn, \alpha_{s2}-cn, \beta-cn, \kappa-cn$  على التوالي من مجموع 199, 207, 209, 169 على التوالي، المحتوى المرتفع للبرولين ناتج عن محتوى منخفض جدا للتركيب البنائي من نوع الصفيحة- بيتا والخلزون ألفا في الكيزينات وتكون الكيزينات حساسة لتحلل البروتين مائيا مثل حدوث الحنطرة بواسطة الحرارة أو الحامض وهي صفة مهمة في تغذية الأطفال.

ج. الكيزينات ينقصها الأحماض الأمينية الكبريتية الذي تحدد من القيمة الحيوية، فأن  $\alpha_{s1}-cn, \beta-cn$  خالية من السستين والسستائين بينما  $\alpha_{s2}-cn, \kappa-cn$  تلك اثنان من الحامض الأميني السستائين لكل مول الذي توجد بشكل S-S داخلية، البروتينات الحاوية SH في الحليب هي بروتينات الشرش مثل بيتا-لاكتوكلوبيولين الذي يحتوي مجموعة واحدة من SH الذي توجد داخل الجزيئة مما تكون غير فعالة. دنطرة البروتينات بالحرارة بدرجة أكثر من 75 م يعرضها للحنطرة مما يحولها إلى شكل فعال مما يحصل ارتباطها مع الكيزين من خلال SH, S-S مما يؤثر ذلك على بعض الصفات الفيزيوكيميائية المهمة تكنولوجيا في الحليب مثل قابلية الثبات الحراري وقابلية التخثر بالمنفحة.

د. الكيزينات وخاصة  $\alpha_{s2}-cn$  غنية في اللايسين وهو من الأحماض الأمينية الأساسية الذي تنقصها البروتينات البنائية، الكيزين والحليب الفرز المجفف من المصادر الجيدة جدا لدعم بروتينات الحبوب الذي ينقصها اللايسين وبسبب ارتفاع محتوى اللايسين تعاني الكيزينات والمنتجات الحاوية عليها من تفاعلات ميلارد غير الإنزيمية عند التسخين بوجود السكريات المختزلة ففي قيم اس هيدروجيني في الجانب الحامضي من نقطة التعادل الكهربائي IEP، فأن البروتينات تحمل شحنات موجبة وتتفاعل مع الصبغات anionic مثل orange G, amido black

مكونه محقدات الصبغة - البروتين غير الذائب وهو الأساس في طرق ارتباط الصبغة السريع لتقدير البروتينات كميًا في الحليب ومنتجاته ويتم ارتباط الصبغة في اس هيدروجيني من 2,5-3,5، اللايسين هو الايون الموجب الأساسي في الكيزينات مع اقل شحنات موجبة في الارجنين والهستيدين وتختلف الكيزينات في محتوى اللايسين وهي 14, 24، 11، 9 حامض أميني للكيزينات  $\alpha_{s1}-cn, \alpha_{s2}-cn, \beta-cn, \kappa-cn$  على التوالي وهي تلك سعة ارتباط مع الصبغة تختلف من مركب لآخر وهي صفة مهمة تجاريا لارتباطها مع طرف ارتباط الصبغة لتحليل البروتين وامتصاص 1% محلول من  $\kappa-cn, \beta-cn, \alpha_{s2}-cn, \alpha_{s1}-cn$  بطول موجي 280 نانومتر هي 1, 10، 14، 4، 4، 10,5 على التوالي ويمكن الاعتماد على قياس الامتصاصية بطول موجي 280 نانومتر في تقدير محتوى الكيزينات في العينات.

### 3. التركيب البنائي:

أ. التركيب البنائي الأولي: التراكيب البنائية الأولية للكيزينات الأربعة الأساسية في حليب الأبقار مبينه في الأشكال (23,25) الذي توضح بأن الأحماض الأمينية القطبية وغير القطبية موزعة بشكل غير منتظم وتحدث بشكل تجمعات مما تعطي مناطق محبة للماء والدهن وهذه الصفة تجعل الكيزينات مستحلبات جيدة حيث ترتبط الفوسفات العضوية إلى السيرين وتحدث بشكل تجمعات بسبب الآلية الذي بواسطتها تحدث الفسفرة وترتبط تجمعات الفوسفات مع الكالسيوم الايوني، توزيع الحامض الأميني Pro غير منتظم مما يعطي الكيزينات التركيب الحلووني، بيتا - كيزين أكثر الكيزينات محبة للدهن بينما  $\alpha_{s2}-cn$  أكثر محبة للماء، منطقة الطرف الكربوكسيلي في كابا - كيزين محبة للماء بسبب ارتفاع محتوى السكريات وبعض الأحماض غير القطبية وعدم وجود الأحماض الأمينية العطرية بينما الطرف النتروجيني محب للدهن وهذه التراكيب مهمة في ثبات الحبيبة، الأجزاء المحبة للماء في كابا - كيزين يحصل تشققها خلال عمل المنفحة مما يساعد ذلك على تجمع الكيزينات مع أيونات الكالسيوم وللکيزينات وظيفة تغذوية مهمة اي ان البروتينات مكونة من سلاسل ببتيدية من الأحماض الأمينية المرتبطة بواسطة روابط ببتيدية وهي اميدات مستبدلة الناتجة عن تداخل مجموعة الكربوكسيل من حامض أميني مع مجموعة أمين من حامض أميني آخر.

ب. التركيب البنائي الثانوي والثلاثي: تلك الكيزينات تراكيب ثانوية وثلاثية بسبب وجود مستويات مرتفعة من البرولين وخاصة في كابا - كيزين الذي تسبب اضطراب

الخلزون ألفا والصغيرة بيتا ويملك الكيزين  $\alpha_{s1}$ -cn قليل من الخلزون ألفا وهو يحتوي بعض التراكيب لصفحة بيتا و  $\beta$ -turns، نصف الطرف الكربوكسيلي من  $\alpha_{s2}$ -cn يملك هيئة حبيبيه وهي تركيب بنائي متراس يحتوي بعض الخلزون ألفا والصفحة بيتا بينما الطرف النتروجيني يكون نهاية محبة للماء عشوائية، بيتا- كيزين يملك 10% من مكوناته من الأحماض الأمينية في الخلزون ألفا و 17% في الصفائح بيتا و 70% في تراكيب غير مرتبة ويظهر كابا- كيزين تركيبا من الكيزينات الأخرى الذي يكون 23% من مكوناته من الأحماض الأمينية في الخلزون ألفا و 31% في الصفائح بيتا و 24% في  $\beta$ -turns وفقد التراكيب الثانوية والثلاثية مهمة للأسباب التالية:

1. الكيزينات حساسة لتحلل البروتينات الذي تكون مقاومة جدا في حالتها الطبيعية وهي من محاسن قابلية ذوبان الكيزينات والوظيفة الطبيعية من الناحية الغذائية لأن قابلية الهضم مهمة في الحاة الطبيعية وتتحلل الكيزينات بسهولة في الجبن وهي صفة مهمة لتطور طعم ونسجة الجبن ومحللات الكيزين caseinhydrolysates الكيزينات حساسة لتحلل البروتينات الذي تكون مقاومة جدا في حالتها الطبيعية وهي من محاسن قابلية مرة بسبب ارتفاع محتوى الأحماض الأمينية المحبة للدهن ويحلل محل الكيزينات بسرعة بواسطة proteinases المفروزة بواسطة الأحياء المجهرية.
2. يحصل امتصاص الكيزينات بسرعة في منطقة تداخل الهواء- الماء أو الزيت- الماء بسبب تركيبها البنائي المفتوح والارتفاع النسبي للأحماض الأمينية غير القطبية والتوزيع غير المتساوي للأحماض الأمينية مما يجعل الكيزينات ذات صفات استحلاب وتكوين رغوة جيدة جدا.
3. فقد التراكيب البنائية يفسر قابلية الثبات العالية للكيزينات تجاه العوامل المذترة مثل الحرارة.

**التركيب البنائي لحبيبة الكيزين:** توجد حبيبة الكيزين بحالة منتشرة في الحليب الذي تلعب دوراً مهماً في تكنولوجيا الألبان بسبب حفظ قابلية ثبات الحليب ويتراوح قطر حبيبات الكيزين من 50 – 500 نانومتر وبمعدل 120 نانومتر وتتراوح كتلتها من  $10^6$  –  $10^9$  دالتون وهناك  $10^{14}$  –  $10^{16}$  حبيبة \ مل من الحليب والمساحة السطحية كبيرة  $50 \times 10^4$  سم<sup>2</sup> \ مل ولها القدرة على تشتيت الضوء واللون الأبيض للحليب بسبب تشتت الضوء بواسطة حبيبات الكيزين وعند اضطراب الحبيبات يختفي اللون الأبيض

بسبب إزالة فوسفات الكالسيوم الغروية بواسطة السترات و EDTA أو الاوكزالات وبواسطة زيادة الأس الهيدروجيني إلى أكثر من 9 أو بواسطة إضافة اليوريا أو SDS وحبيبات الكيزين هي جزيئات غروية وكروية مؤلفة من عدد من الوحدات الفرعية الصغيرة للكيزين الذي يتراوح حجمها من 20-600 نانومتر ويقل عددها مع زيادة قطرها لغاية 200 نانومتر وان حوالي 95% من الكيزين الكلي في الحليب يشكل حبيبات غروية وتتألف حبيبات الكيزين من 94% بروتين و 6% أيونات مؤلفة أساساً من الفوسفات والكالسيوم والمغنيسيوم والسترات يطلق عليها فوسفو كيزينات الكالسيوم الغروية وتتركب الحبيبات من ماء، كيزين وأملاح وبعض المكونات الثانوية مثل إنزيم اللايباز والبروتينيز ويتراوح محتوى الماء 4-5 غم ماء\ 1 غم بروتين أي بعدل 2 غم ماء\ 1 غم بروتين حيث يوجد الماء بين الوحدات الفرعية، وتلعب فوسفات الكالسيوم الغروية دوراً مهماً في المحافظة على ترابط حبيبات الكيزين فإن تحلل فوسفات الكالسيوم الغروية يؤدي إلى تفكك الحبيبات إلى الوحدات الفرعية الذي تحتوي إما كالسيوم أو فوسفات غير عضوية، إن طبيعة فوسفات الكالسيوم وارتباطاتها إلى الكيزين عامل مهم في قابلية ثبات الحبيبات لان الحبيبات الصغيرة تحتوي نسبة عالية من كايا - كيزين مقارنة إلى الحبيبات الكبيرة حيث أن كايا - كيزين يقع على سطح الحبيبات لهذا السبب يحصل تحلل كايا - كيزين بفعل إنزيمات التحلل وارتباطها مع بيتا - لاكتوكلوبولينات عند التسخين مما يسهل ذلك من مهاجمته بواسطة إنزيم الرنين عند إضافة المنفحة للحليب، الجدول (71) يوضح بعض الصفات الأساسية لحبيبات الكيزين.

4. الفسفور في الكيزين: يحتوي الحليب حوالي 900 ملغم من الفسفور لكل لتر الذي تحدث في خمسة أنواع من المركبات الحاوية فوسفيت وتكون الفوسفيت غير عضوية وهي ذائبة وغروية والفوسفيت العضوية مثل الفوسفولبيدات، الكيزينات، الفوسفات السكرية وحامض النيوكليك ويحتوي الكيزين حوالي 0,85% فسفور، فان  $\kappa$ -cn,  $\beta$ -cn تحتوي 1,1%، 0,6%، 0,16% فسفور على التوالي وعلى أساس



جدول (71) بعض الصفات الأساسية لحبيبات الكيزين.

الصفة	القيمة	الصفة	القيمة
قطر الحبيبة	130-160nm	Voluminocity	4.4 cm <sup>3</sup> /gm
المساحة السطحية	8x10 <sup>-10</sup> cm <sup>2</sup>	الوزن الجزيئي	1.3x10 <sup>9</sup>
حجم الحبيبة	2.1x10 <sup>-15</sup> cm <sup>3</sup>	عدد السلاسل	10 <sup>4</sup>
الكثافة	1.0632 gm/ cm <sup>3</sup>	عدد الحبيبات / مل	10 <sup>14</sup> -10 <sup>16</sup>
الكتلة	2.2 x 10 <sup>-15</sup> gm	المسافة الحرة	240
محتوى الماء	36%	وزن جزيئي مائي	1.3x10 <sup>9</sup> dalton
الماء المرتبط	3.7 gm /100 gm	وزن جزيئي لامائي	5x10 <sup>6</sup> dalton
مساحة الحبيبات	5x10 <sup>4</sup> cm <sup>3</sup>	عدد السلاسل	10 <sup>4</sup>

المولاري والفسفور مهم تغذويا فإنه يرتبط مع كميات كبيرة من  $Ca^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  ويعطي الأيونات المعدنية الأخرى، لأنه يزيد من قابلية ذوبان الكيزينات، يعزى إلى ارتفاع قابلية الثبات الحراري للكيزينات، مهم في تحلل الكيزينات المتغيرة بالمنفحة خلال المرحلة الثانوية من عمل المنفحة ويرتبط الفسفور تساهميا مع البروتين وينزع فقط عند التعرض للمعاملة الحرارية القاسية وارتفاع الأس الهيدروجيني أو إنزيمات الفوسفاتيزات والفوسفات تتأثر بصورة رئيسية إلى السيرين وتحدث الفسفرة في أغشية كولجي في الخلايا اللبنية المحفزة بواسطة kinase المتخصصة للسيرين وتتم فسفرة بعض السيرين وهي تستعمل كمواقع تعريف ويعمل casein kinase في الغدة اللبنية الفارزة على تحفيز نقل مجموعة الفوسفوريل الطرفية من ATP إلى الحامض الأميني السيرين في الكيزين غير المفسفر أو منزوع الفسفور الذي يعتبر من أفضل المواد الذي يعمل عليها الإنزيم مثل  $\alpha_{s1}$ -cn البقري وبيتا- كيزين والببسين غير المفسفر والببتيدات غير المفسفرة من 1-25 من بيتا- كيزين البقري ففي بيتا- كيزين الأبقار والإنسان فإن جزيئتين من السيرين الذي تحتها خط في الببتيد حساسة إلى casein kinase ونفس التسلسل موجود في  $\alpha_{s1}$ -cn منزوع الفسفور الذي من الممكن للسيرين في هذه المنطقة من ارتباطه مع الفوسفات حيث أن بعض السيرين في الكيزين أن يكون حساس للفسفرة بواسطة casein kinase حيث يعمل الإنزيم على نقل مجموعة الفوسفوريل في ATP إلى السيرين أو الثريونين متخصص في الكيزين غير المفسفر وتعتبر الأحماض الأمينية Glu, Asp مواقع أولية لأنزيم kinase-casein بينما الفوسفوسيرين يكون موقع ثانوي الذي يكون متوفر نتيجة الفسفرة الأولية ويمكن توضيح مواقع الفسفرة في  $\alpha_{s1}$ -cn والببتيدات الثلاثية Ser-X-

Glu تحدث خمس مرات في  $\alpha_{s1}$ -cn غير المفسفرة وثلاث مرات في  $\beta$ -can غير المفسفرة الذي لا توجد في البروتينات الفعالة المفسفرة (الشكل 24) في  $\alpha_{s1}$ -cn، الشكل (28) يوضح موقع السيرين فوسفيت في التركيب البنائي إلى بيتا - كيزين من نوع A حيث تتم فسفرة كابتا - كيزين منزوع الفسفور بواسطة caseinkinase وهو اقل سرعة من  $\alpha_{s1}$ -cn غير المفسفرة وتعتبر الأحماض الأمينية Glu, Asp هي مواقع متخصصة لإنزيم casein kinase والببسين فان كابتا - كيزين غير المفسفر يمكن فسفرته بواسطة kinase-casein إلا انه اقل من  $\alpha_{s1}$ -cn,  $\beta$ -cn، السيرين في الموقع 149 (Ser-Pro-Glu) ويكون مفسفر في كابتا - كيزين الطبيعي حيث يكون Glu مهم لنشاط caseinkinase وتحدث الفسفرة في  $\alpha_{s1}$ -cn الطبيعي لأن البروتين غير المفسفر خالي من Ser-X-Gly والسيرين 41 يكون مفسفر في  $\alpha_{s0}$  وهو موقع عمل casein kinase فان Asp, Glu هي مواقع معروفة لإنزيم casein kinase والببسين وهي مواد أساسية لعمل الإنزيم، فان التسلسلات Ser-X-Glu و Ser-X-Asp تحدث في التراكيب الأولية في الببسين والسيرين في الموقع 68 مفسفر ويمكن فسفرة الببسين بواسطة caseinkinase فان casein kinase يحفز دمج الفوسفيت إلى الفوسفوتيدات غير المفسفرة في المواقع من 1-25 من بيتا - كيزين وليس  $\gamma^1$ -cn غير المفسفر من 209-290 ومواقع الفسفرة للسيرين

H-Arg-Glu-Leu-Glu-Glu-Leu-Asn-Val-Pro-Gly-	10
Glu-Ile-Val-Glu-Ser-Leu-Ser-Ser-Ser-Glu-	20
p            p   p   p	
Glu-Ser-Ile-Thr-Arg-Ile-Asn-Lys-Lys-Ile-	30
Glu-Lys-Phe-Gln-Ser-Glu-Glu-Glu-Gln-Gln-	40
P	
-----Thr	120
Glu-Ser-Gln-Ser-Leu-Thr-Leu-Thr-Asp-Val-	130
-----Val-	209

الشكل (28) موقع السيرين فوسفيت في  $\alpha$ -cnA -  $\beta$ .

هي 15, 17, 18، 19 وليس 35 وهي مواقع الفسفرة للفوسفيت الذي يتم دمجها إلى بيتا - كيزين غير المفسفر وتزداد فسفرة بيتا - كيزين ست أضعاف بعد إزالة مجاميع الفوسفيت لان السيرين في الموقع 3 في بيتا - كيزين من نوع C لا تتم فسفرته حيث تتم فسفرة المواقع 15، 17، 18، 19.

5. الكربوهيدرات في الكيزين: لا تحتوي الكيزينات  $\alpha_{s1}$ -cn,  $\alpha_{s2}$ -cn,  $\beta$ -cn على الكربوهيدرات، بل يحتوي كابتا - كيزين 5% من الكربوهيدرات الحاوية N-acetyl-neuraminic acid (حامض السياليك)، الكالاكتوز و N-acetyl-galactosamine وتوجد الكربوهيدرات بشكل سكريات ثلاثية ورباعية تقع في جهة الطرف الكربوكسيلي من الجزيء والذي يختلف من zero-4 وهناك من 9 إلى 10 أشكال جزيئية من كابتا - كيزين الحاوية كربوهيدرات (الشكل -23) (الجدول -72)، ويحتوي كابتا - كيزين اللبأ أكثر كربوهيدرات الذي ترتبط إلى كلايكوماكروببتيد الناتجة عن تحلل كابتا - كيزين بالمنفحة والكربوهيدرات تحدد من قابلية الذوبان والصفة المحبة للماء وكذلك مسؤولة عن قابلية الذوبان لكلايكوماكروببتيدات في 12% من ثلاثي كلورو حامض الخليك.

جدول (72) الأشكال الجزيئية من كابتا - كيزين الحاوية كربوهيدرات وفوسفات.

الجزء	كالاكتوز	نتروجين - خلا	حامض السياليك	الفوسفيت
B-1	Zero	Zero	Zero	1
B-2	1	1	1	1
B-3	1	1	2	1
B-4	Zero	Zero	Zero	2
B-5	2	2	3	3(1)
B-6	Zero	Zero	Zero(4)	1
B-7	3	3	6	1
B-8	4	4	8	1
B-9	5	5	10	1

نتروجين - الخلا = N-acetyl - galactosamine

6. الحجم الجزيئي: كل الكيزينات هي جزيئات صغيرة نسبيا ويتراوح وزنها الجزيئي من 20-25 كيلودالتون (جدول -71).

7. الصفة المحبة للدهن **Hydrophobicity**: اغلب الكيزينات محبة للدهن إلا أن بعضها أكثر محب للماء من بروتين الشرش وخاصة بيتا-لاكتوكلوبوليونات (جدول-71) حيث تملك الكيزينات صفة سطحية عالية تجاه الدهن وبسبب القدر في التراكيب البنائية الثانوية والثلاثية في الكيزينات فإنها تكون جزيئات صغيرة نسبياً ومحبة للدهن نسبياً وذات سلوك امفوتييري وذات تراكيب عشوائية ومرنة مع مستويات منخفضة نسبياً من التراكيب الثانوية والثلاثية.

8. تأثير أيون الكالسيوم: إن  $\alpha 1\text{-cn B \& C}$  غير ذائبة في المحاليل الحاوية كالسيوم وتكوين راسب خشن، تركيز الكالسيوم الأيوني أكثر من 4 ملي مول بجميع درجات الحرارة بينما  $\alpha 1\text{-cn}$  فيه الأحماض الأمينية في المواقع من 13-26 تكون محذوفة الذي تكون ذائبة بتركيز أيون الكالسيوم لغاية 0,4 مولار بدرجة حرارة من 1-33م وبدرجة أكثر من 33م تترسب ويعاد ذوبانه عند التبريد إلى 28م وجود  $\alpha 1\text{-cn A}$  يحور سلوك  $\alpha 1\text{-cn A}$  لذلك فإن مكافئ مولاري من الخليط يذوب في 0,4 مولار كالسيوم أيوني بدرجة 1م وإن  $\alpha 1\text{-cn B}$  يترسب من الخليط بدرجة 18م وكلا الشكلين تترسب بدرجة 33م،  $\alpha 1\text{-cn A}$  لا يكون حبيبات اعتيادية مع كابتا-كيزين لأن  $\alpha 1\text{-cn A}$  يحدث بتركيز منخفض جداً وهذا الشذوذ قليل الأهمية في عمليات التصنيع إلا أنه يكون مهم عند زيادة تركيزه نتيجة التحسين الوراثي. فإن  $\alpha 2\text{-cn}$  لا يذوب في الكالسيوم الأيوني بتركيز 0,4 مولار بدرجة حرارة أقل من 18م إلا أنه بدرجة حرارة أكثر من 18م فإن بيتا-كيزين لا يذوب جداً حتى بوجود تراكيز منخفضة من أيون الكالسيوم وهو 4 ملي مول من بيتا-كيزين يترسب بواسطة أيونات الكالسيوم ويعاد ذوبانه بسرعة عند التبريد إلى درجة حرارة أقل من 18م وبدرجة 20م وهي الدرجة الحرجة لبلورة بيتا-كيزين، كابتا-كيزين يذوب في أيون الكالسيوم في كل التراكيز لغاية حدوث **Salting out** وقابلية الذوبان تعتمد على درجة الحرارة والأس الهيدروجيني وكذلك له القدرة على ثبات  $\beta\text{-cn}$   $\alpha 1\text{-cn}$ ،  $\alpha 2\text{-cn}$  من الترسيب بواسطة أيونات الكالسيوم.

9. عمل المنفحة: كابتا-كيزين هو الكيزين الرئيسي فقط الذي يتحلل بواسطة المنفحة خلال المرحلة الأولى من تخثر الحليب وهي الخطوة الأولى في صناعة الجبن وهناك العديد من العوامل البيئية والتركيبية الذي لها تأثير على الحالة الأولية والثانوية لتخثر الحليب بالمنفحة وعلى عمليات تخثر الحليب حيث يحصل تحوير في حبيبات الكيزين عن طريق تحلل البروتينات مائياً بواسطة **proteinases** أو ما تسمى المنفحة حيث

تعمل على تشقق الاصرة بين الحامض الأميني Phe في الموقع 105 والحامض الأميني الميثيونين Met في الموقع 106 في كابتا - كيزين.

10. ارتباط الكيزينات: ترتبط كل الكيزينات الرئيسية مع بعضها البعض الآخر ومع نفسها حيث أن كابتا - كيزين يكون أواصر هيدروجينية وعبة للدهن مع نفسها ومع الكيزينات الأخرى ففي درجة 4م فان بيتا - كيزين موجود في المحلول بشكل جزيئة أحادية monomer ذو كتلة جزيئية 25 كيلودالتون ومع ارتفاع درجة الحرارة تحصل بلمرة الجزيئة الأحادية لتكوين تجمعات بدرجة الحرارة العالية وقابليتها لتكوين التجمعات مهم في التركيب البنائي للحبيبة ويطرأ تغير في بيتا - كيزين يقل مع ارتفاع درجة الحرارة وتحصل بلمرة  $\alpha s1-cn$  لتكوين كتله رباعية الجزيئات tetramer ذات وزن جزيئي 113 كيلودالتون وتزداد درجة البلمرة مع زيادة تركيز البروتين ودرجة الحرارة، فأن الكيزينات الرئيسية تتداخل مع بعضها البعض الآخر وبوجود أيون الكالسيوم ترتبط لتكوين حبيبات الكيزين

11. قابلية ثبات حبيبة الكيزين: تكون حبيبات الكيزين ثابتة تجاه المعاملات الحرارية الأساسية الذي يتعرض لها الحليب ماعدا التخثر بالمنفحة أو الحامض وهي ثابتة جدا بدرجة الحرارة العالية وهي تتخثر فقط بعد التسخين بدرجة 40م\15-20 دقيقة في اس هيدروجيني الحليب ولا يحصل تخثر بسبب الدنترة إلا أن التغير الرئيسي يحدث عندما يتعرض الحليب إلى معاملة حرارية عالية مثل انخفاض الأس الهيدروجيني بسبب تشقق سكر اللاكتوز إلى الأحماض العضوية المختلفة وإزالة الفسفور من الكيزين وتشقق كابتا - كيزين ودنترة بروتينات الشرش وارتباطها إلى حبيبات الكيزين أو ترسيب فوسفات الكالسيوم الذائبة على الحبيبات وانخفاض ارتباط الماء ولا يمكن ترسيب الحبيبات بالطرد المركزي عالي السرعة وإعادة انتشارها بسرعة عند التحريك المعتدل وتكون ثابتة تجاه التجنيس التجاري إلا إنها تتغير قليلا تحت ضغط مرتفع جدا وثابتة تجاه تركيز مرتفع من أيون الكالسيوم لغاية 20 ملي مول بدرجة حرارة لغاية 50 م ويحصل تجمعها وترسيبها من المحلول عند اس هيدروجيني 4,6 ويعتمد الترسيب على درجة الحرارة ولا يحدث بدرجة حرارة اقل من 5-8 م ويحدث في اس هيدروجيني من 3-5,5 بدرجة حرارة مرتفعة 70 م ويحدث ذلك بسبب فقد صافي الشحنات الموجبة أو السالبة في اس هيدروجيني 4,6 وعند انخفاض الأس الهيدروجيني للحليب فأن فوسفات الكالسيوم الغروية تحصل أذابتها ويحصل ذوبان كامل في اس هيدروجيني حوالي 4,9. العديد من proteinases تحفز تحلل أواصر معينه في كابتا - كيزين مما يحصل تجمع الكيزينات الحساسة إلى أيونات الكالسيوم وهي خطوة مهمة في

صناعة معظم الاجبان ويحصل عدم ثبات الحبيبات عند تركيز 45% ايثانول في اس هيدروجيني حوالي 6,7 وعدم ثبات الحبيبات بالانجماد بسبب انخفاض في الأس الهيدروجيني وزيادة في تركيز أيون الكالسيوم في الحالة غير المجمدة للحليب، مثل كايا - كيزين حوالي 15% من الكيزين الكلي وهو الذي يثبت التركيب البنائي وقابلية الثبات لحبيبة الكيزين وله القدرة على ثبات الكيزينات الحساسة لأيونات الكالسيوم مثل  $\alpha_{s1}$ -cn,  $\alpha_{s2}$ -cn,  $\beta$ -cn الذي يمثل 85% من الكيزين الكلي ومحتوى كايا - كيزين في حبيبات الكيزين يتناسب عكسيا مع الحجم بينما محتوى فوسفات الكالسيوم الغروية تتناسب طرديا مع الحجم، ومحتوى الحبيبات المترسبة بالطرد المركزي الفائق من 1,6-2,7 غم ماء/غم بروتين إلا أن كبر الحجم  $voluminocity$  هو 3-7 مل/غم مما يجعل التركيب مسامي الذي يجعل البروتين يشغل حوالي 25% من الحجم الكلي وإنزيمات الكيموسين والبروتينيزات تحلل معظم كايا - كيزين الحبيبي وعند تسخين الحبيبات بوجود بروتينات الشرش يحصل تداخل كايا - كيزين مع بيتا - لاكتوكلوبولينات لتكوين روابط S-S مما تحور العديد من صفات الحبيبات منها قابلية تخثر الحليب بالمنفحة وقابلية الثبات الحراري، إزالة فوسفات الكالسيوم الغروية بسبب تفكك حبيبات الكيزين إلى جزيئات كتلتها  $10 \times 3^6$  دالتون مما يجعلها حساسة إلى تراكيز منخفضة من أيون الكالسيوم وأكثر ثبات إلى درجة الحرارة المرتفعة مثل 40م ولا يتخثر بالمنفحة ويمكن إزالة قابلية ثبات الحبيبات بواسطة الكحولات والأسيتون والدور المهم للتداخلات الالكتروستاتيكية في التركيب البنائي للحبيبات وانخفاض درجة الحرارة يسبب تفكك بعض الكيزينات وخاصة بيتا - كيزين من الحبيبات اعتمادا على طريقة القياس، فإن 10-5% من بيتا - كيزين يكون غير حبيبي بدرجة 4م وملك الحبيبات جهد سطحي حوالي 20 ملي فولت في اس هيدروجيني حوالي 6,7.

12. سعة الاستحلاب: تعتبر الكيزينات من المواد المستحلبة الجيدة جدا وخاصة ألفا - أس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين الذي يملك مناطق غنية في الأحماض الأمينية القطبية والفوسفيت العضوي بينما التركيب البنائي الأولي لكايا - كيزين الذي فيه الطرف الكربوكسيلي غني في الكربوهيدرات للأحماض الأمينية القطبية بينما الطرف النيتروجيني يكون محب للدهن وتعطي الكيزينات احسن صفة استحلاب من بروتينات الشرش لأنها تكون مستحلبات ثابتة في اس هيدروجيني أكثر من 5-11 وقوى أيونية من 0,05-0,5 إلا أن معظم الفعالية في اس هيدروجيني 4,10 كيزينات الصوديوم أكثر فعالية في تركيز من 0,2-0,4% وفي تركيز 0,05% عندما تستعمل

في ربط الكلسيريدات الاحادية والثنائية، ثبات مستحلب الكيزين يتأثر بالكالسيوم، الفوسفات والسترات حيث ان الكيزينات لها القابلية لتثبيت المستحلب وتحت تأثير الكالسيوم فإن وجود الكالسيوم يحسن صفات او قابلية ثبات المستحلب بينما اضافة ايون السترات يقلل قابلية ثبات المستحلب فإن كيزينات الصوديوم في محلول كلوريد الصوديوم ذو قوة ايونية في اس هيدروجيني 7 الذي يعطي قابلية ثبات عالية للمستحلب.

13. اللزوجة: اللزوجة من الصفات الوظيفية المهمة في صناعة مركبات البروتين وتكون لزوجة الكيزينات مرتفعة جدا مقارنة إلى بروتينات الشرش، الكيزينات لزجة بدرجة حرارة اكثر من 20% مواد صلبة مما يصعب تداولها بشكل جاف، لزوجة الكيزينات تتأثر بواسطة تركيز الكيزين، القوة الايونية، الكالسيوم، الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة وهناك تباينات فصلية في لزوجة الكيزين، لزوجة محاليل كيزينات الصوديوم تكون مرتفعة واقصاها في اس هيدروجيني 7 حيث له علاقة طردية مع التركيز وعكسية مع الحرارة، اللزوجة العالية تحدد التجفيف بالرذاذ، وكيزينات الصوديوم تقتص اكثر رطوبة من كيزينات الكالسيوم لذلك فلك لزوجة عالية نسبيا الذي تصل مع زيادة الحرارة وزيادة الاس الهيدروجيني 7.

14. تكوين الرغوة: للكيزينات القابلية لتكوين رغوة ثابتة وهي من صفات الكيزين المرغوبة في القشطة المخفوقة والمارجرين وتكوين الرغوة يحدث نتيجة حجز الهواء داخل المحلول الكيزيني حيث يدخل الهواء نتيجة الخفق حيث تحاط الفقاعات بواسطة طبقة من الكيزين، عامل الخفق الجيد له صفتين هما سرعة تكوين الرغوة وقابلية ثباتها فالمستوى المنخفض لتحلل الكيزينات يزيد من تكوين الرغوة لكن يخفض من قابلية ثباتها وقابلية الخفق للعديد من المركبات مثل بروتينات الشرش اقل من الكيزين بسبب تلوثها مع مستويات منخفضة من الدهن أو بروتينات الشرش.

15. تكوين الهلام: هو صفة دخول أو حجز الماء في الجزيئة الحيوية وهو من الصفات المهمة للبروتينات لبعض التطبيقات مثل الكاسترد والجلي وهي صفة مهمة في الكيزينات وتركيز 15% مواد صلبة يكون تركيب هلامي عند التسخين الى درجة حرارة تكوين التركيب الهلامي والذي تتراوح بين 15-25% مواد صلبة ومع اس هيدروجيني من 6-8 فالتركيب الهلامي بطئ التكوين عند التبريد الا انه يستعيد شكله عند التسخين ويعتبر كابا - كيزين مسؤول عن تكوين التركيب الهلامي.

16. صفة الخفق: تعطي كيزينات الصوديوم ريع مرتفع بينما ريع مركز بروتينات الشرش المحضر بطرق مختلفة يتراوح بين صفر - 760%.

17. الارتباط مع الحوامض والقلويات: قابلية أو قدرة الحامض أو القلوي للارتباط مع الكيزين تختلف بسبب عدم تجانس الكيزين فأن قابلية ارتباط الكيزينات مع الحامض هي 78، 66 و 85 مول من الحامض لكل من الفا، بيتا وكابا - كيزينات على التوالي بينما قابلية الارتباط مع القاعدة هي 198، 150، 96 على التوالي لكل 10 غم من البروتين.

18. الارتباط بالماء: تختلف البروتينات في الحليب بقابليتها للارتباط مع الماء، فأن امتصاص الماء بواسطة الترسيبات المشتركة الذي يختلف من 111 - 345 غم/100 غم من البروتين مقارنة مع الكيزين الحامضي 15 غم و كيزينات الصوديوم 295 غم و كيزينات الكالسيوم 159 غم.

19. الانحراف الضوئي: محاليل الكيزين تدور الضوء المستقطب في الاتجاه اليساري والانحراف الضوئي للكيزين تختلف مع العينات المحضرة في طرق مختلفة ومع المذيبات فالانحراف الضوئي يساوي -81,7 في محلول 2% كيزين وفي 10% محلول خلاص الصوديوم بينما التجاري يتراوح بين -70 الى -90 درجة حيث يقدر الكيزين في 1% محلول في محلول منظم من veronal واس هيدروجيني 8,4 وقوة أيونية هي 0,1 فالقيمة هي -105 درجة للكيزين و -87,4-90,5 للافنا كيزين و -125 درجة للبيتا - كيزين و 132 درجة لكابا - كيزين.

20. الاستقطاب: عند معاملة الكيزين مع محلول قلوي مخفف ثم حضان المحلول على درجة 37 م تقل درجة الاستقطاب الضوئي وتصل الى النصف من قيمتها قبل المعادلة وقد فسر دأكن سبب تلك الظاهرة هو تغير في روابط الببتيد للبروتين من نوع كيتو-اينول كما ان معاملة الكريم بالقلوي يسبب تغير في تركيب الكيزين عند التحلل المائي.

21. قابلية الذوبان: قابلية ذوبان الكيزينات منخفض مقارنة الى بروتينات الشرش الا انه يذوب في المحاليل السائلة من الحوامض والقلويات ويتوقف مقدار الذائب منها على الاس هيدروجيني للمذيب عند المحاليل الحامضية وعند الطرف الحامضي من نقطة التعادل الكهربائي للكيزين فأن الكيزينات خالية قاما من العناصر المعدنية بينما المحاليل القلوية تكون مركبات تحتوي على المعادن للقاعدة او الاملاح القاعدية ويكون الكيزين ذائب في حامض الفورميك، اللاكتيك والبيروفيك. تخفيف تلك المحاليل بالماء يؤدي الى ترسيب الكيزين ويكون ذوبان الكيزين في حامض الفوسفوريك والفينول الضعيف وكذلك يذوب في محاليل معينة من الماء والمذيبات العضوية لان تلك المذيبات ليس لها القدرة على اذابة الكيزين وبصورة عامة فأن تخفيف المحاليل بالماء تزداد قدرتها على ترسيب الكيزين، فأن نقطة التعادل الكهربائي للكيزين بوجود



املاح متعادلة في المحلول في اس هيدروجيني من 4 - 5، فإن قابلية ذوبان الكيزين في الماء ففي نقطة التعادل الكهربائي هي 0,05 غم/لتر بدرجة 5 م، 0,11 غم/لتر بدرجة 25 م، الكيزين الحامضي او المنفحة يكون غير ذائب بالماء الا انه كيزينات الصوديوم والبوتاسيوم تلك قابلية ذوبان عالية بينما كيزينات الكالسيوم تكون محلول معلق وهي غير ذائبة في اس هيدروجيني من 3-5.

### حبيبات الكيزين Casein micelles

يوجد الكيزين بحالته الاصلية بشكل جزيئة معقدة او حبيبات تحتوي كالسيوم، فوسفيت غير عضوي، مغنيسيوم وسترات بالاضافة الى بروتين كيزيني في الحليب ويتكون الكيزين كيميائيا من 94% بروتين و 6% معادن هي ايونات الكالسيوم، المغنيسيوم، الفسفور والسترات وتتركب جزيئات الكيزين الحبيبي من وحدات كروية صغيرة تختلف في حجم الحبيبات بين 30 و 300 ملي ميكرون ويتاثر حجم او قطر الحبيبات بواسطة الكالسيوم الذائب الكلي ونسبة كايا-كيزين في الكيزين الكلي، ولتركيز السترات علاقة غير مباشرة مع قطر الحبيبة الا ان الكالسيوم الايوني وقابلية الثبات الحراري لاعلاقة لها مع حجم الحبيبة ويمكن عزل وتحليل الكيزين الحبيبي من الحليب الكلي عن مكوناته الا انه لا يمكن ايجاد الكالسيوم والفوسفات غير العضوي المرتبط بالضبط مع الكيزينات وهذه الحبيبات محاطة بالكيزينات لتكوين الحبيبة ويمكن تكوين حبيبات الكيزين اما بواسطة مجاميع الفوسفيت او مجاميع الامين في الموقع ايسيلون في الحامض الاميني اللايسين وسعة الكيزين للارتباط مع الماء يعتمد على نوعية حبيبات الكيزين الذي اقترحا بأن الحليب يحتوي كميات قليلة من واحد او اكثر من الكيزينات في الجزيئة الاحادية والذي تكون في حالة توازن مع الشكل الحبيبي والارتباط بين اجناس الكيزينات الحرة واجناس الحبيبات مختلفة الاحجام مثل الفا-اس-1-كيزين، الفا-اس-2-كيزين وبيتا كيزين 85% من الكيزين الكلي وهي تترسب بواسطة الكالسيوم بتركيز اكثر من 6 ملي مول بدرجة حرؤارة اكثر من 20 م لأن الحليب يحتوي تقريبا 30 ملي مول كالسيوم/لتر من الحليب وتترسب معظم الكيزينات الموجودة في الحليب فان كايا كيزين يكون ذائب في تركيز مرتفع من الكالسيوم ويتفاعل مع او يثبت الكيزينات الحساسة للكالسيوم من خلال تكوين حبيبات الكيزين وحبيبات الكيزين جزيئات غروية دائرية مع معدل قطرها 120 نانوميتر ومدى 50-600 نانوميتر ومعدل كتلة الجزيئة 100000000 دالتون وهناك حوالي 5000 جزيئة كيزين ذات كتلة من 20 - 25 كيلودالتون وتحتوي الجزيئات 94% بروتين و 6% اجناس غير بروتينية بصورة خاصة

الكالسيوم والفوسفات مع كمية قليلة من المغنيسيوم والسترات وكميات نادرة من المنعادن الأخرى وهذه تسمى فوسفات الكالسيوم الغروية وتحت بعض الظروف توجد في الحليب بشكل مرتبط إلى حوالي 2 غم ماء غم بروتين وهناك حوالي  $10^{15}$  جزيئة \ مل مع مساحة سطحية  $5 \times 10^4$  سم<sup>2</sup> (جدول - 73) وبسبب المساحة السطحية الكبيرة جداً فإن صفات السطح للحبيبات من العوامل المهمة جداً وهناك العديد من النماذج المقترحة للحبيبات الكيزين إلا أن أكثرها انتشاراً هي الذي تدعم الوحدات الفرعية المقترحة من قبل مور.

### نماذج حبيبات الكيزين Models of Casein micelles

تلعب الأشكال الوراثة للكيزينات دوراً مهماً في تكوين حبيبة الكيزين وأن الشكل A من ألفا - أس - 1 كيزين يمثل حذف أحماض أمينية من التسلسل حوالي 4% من ألفا - أس - كيزين مما تغير صفات الحليب الحاوي تلك الشكل الوراثة الذي يسبب مشاكل تصنيعه مما يعطي منتج رديء وبسبب تجمع الكيزينات وتجمع أو تكون تجمعات للكيزين الكلي الذي تعتمد على التركيز والأس الهيدروجيني والقوة الأيونية فإنه يحصل التجمع مع معظم الأجزاء المحبة للدهن من جزيء الكيزين الذي تكون

### جدول (73) صفات حبيبات الكيزين

الصفة	القيمة	الصفة	القيمة
القطر	120 نانومتر	المساحة السطحية	$8 \times 10^{10}$ سم <sup>2</sup>
الحجم	$2.1 \times 10^{15}$ سم <sup>2</sup>	الكثافة	1.0632 غم/مل
الكتلة	$2.2 \times 10^{15}$ غم	محتوى الماء	63%
إضافة الماء	3.7 غم \ غم بروتين	Voluminosity	44 سم <sup>3</sup> غم
الوزن الجزيئي مائي	$1.3 \times 10^9$ دالتون	وزن جزيئي لامائي	$5 \times 10^8$ دالتون
عدد السلاسل الببتيدية	$5 \times 10^3$	عدد الجزيئات \ مل حليب	$10^{14} \times 10^{16}$

مطمورة أو مخفية بينما الأجزاء المحبة للماء تكون باتجاه الخارج وتحتوي معظم المجاميع الحامضية (الكربوكسيليك والفوسفوريك) وقليل من المجاميع القاعدية، ارتباط الكيزين يؤدي إلى توازن بين الجزيئات الحرة والمترتبة فإن تلك التجمعات تعرف بالوحدات الفرعية لحبيبة الكيزين الذي تحتوي جزيئات كيزين مختلفة الذب لا تكون متماثلة في التركيب مما تجعل النسبة الجزيئية للكيزينات الأساسية:  $\alpha_{s1}$ -cn:  $(\beta+\alpha)$ :  $\kappa$ -cn:  $\alpha_{s2}$ -cn

هي 2:3:8:8، التباين في النسبة وخاصة كآبا - كيزين والفروقات في كمية الكربوهيدرات والفسفور في كآبا - كيزين والفا - أس - 1 - كيزين، يوجد كآبا - كيزين في الحليب بشكل جزيئات متعددة تحتوي وحدات فرعية مرتبطة معا بواسطة أواصر تساهمية (روابط كبريتيد ثنائية) الذي تكون أساسية لنوعين من الوحدات الفرعية مع أو بدون كآبا - كيزين، زيادة الكالسيوم الأيوني يزيد الارتباط للوحدات الفرعية إلى الحبيبات بوجود الفوسفات، كذلك فإن فوسفات الكالسيوم تعمل كحوامل رابطة ونوع الروابط فيها غير معروف حيث تسبب تجمع يؤدي إلى تكوين تركيب هلامي، الطرف الحامضي من كآبا - كيزين يكون محب للماء وخاصة الجزيئات الحاوية كربوهيدرات فإن الوحدات الفرعية مع كآبا - كيزين يحصل لها تنافر بسبب مائل الشحذات السالبة فيها لذلك مما يعطي حبيبة كيزين ذو سطح شعري حيث إن تلك الشعيرات تكون مرنة وذو حركة براونية وسمك الشعيرة حوالي 5 نانومتر ويوجد جزء قليل من كآبا - كيزين داخل الجزيئة ويمكن وجود عدد قليل من الحبيبات الكبيرة ذو الحجم 800 نانومتر في القطر فإن العدد الكبير من الجزيئات الصغيرة له علاقة بالوحدات الفرعية الذي تتألف من 1-2% من الكيزين الكلي بدرجة حرارة الغرفة وهناك أشكال مقترحة من حبيبات الكيزين الذي يمكن تقسيمها إلى ثلاث مجاميع هي:

1. نماذج النوية المغطاة Coat-core models
2. نموذج التركيب البنائي الداخلي Internal structure model
3. تجمع الحبيبات الفرعية Aggregation of submicelles

### نماذج النوية المغطاة

أ. نموذج وو Waugh: هذا النموذج مبني على أساس قابلية ذوبان الكيزينات في محاليل الكالسيوم الأيونية وهو تكوين معقدات ذات وزن جزيئي منخفض من ألفا - أس - 1 - كيزين وكآبا - كيزين في غياب الكالسيوم إلا أنه عند إضافة أيونات الكالسيوم فإن ألفا - أس كيزين وبيتا - كيزين تكون جزيئة أحادية مع فوسفات مشحونه تحتوي عقده الذي يحصل لها تجمع لحجم محدود لتكوين نواة للكيزينات وبوجود معقدات من ألفا - أس - 1 - كيزين وكآبا - كيزين ذو وزن جزيئي منخفض فإن ترسيب الكيزين يمنع بواسطة تكوين طبقة أحادية من تلك المعقدات الذي تغلف النوية فإن تلك الغطاء هو كآبا كيزين الذي ينتشر على السطح وسمك الغلاف يعتمد على كمية الكآبا - كيزين المتوفرة وفي غياب كآبا - كيزين فإن ألفا - أس - 1 - كيزين

وبيتا - كيزين تتجمع وترسب من المحلول حيث أن النوية مكونه من ألفا - أس - كيزين وبيتا - كيزين مغطاة كلياً بواسطة كابتا - كيزين لتحميها من الترسيب بواسطة الكالسيوم حيث أن الإنزيمات تملك حبيبات الكيزين تقريبا بنفس السرعة وفي هذه الحالة فإن فوسفات الكالسيوم الغروية الذي تربط الحبيبات معا لا تؤخذ بنظر الاعتبار وتحتوي الحبيبات الصغيرة أكثر كابتا كيزين من الحبيبات الكبيرة حيث يرتبط ألفا - أس - كيزين من خلال قوى محبة للدهن الذي تساعد في ثبات النظام الغروي.

ب. نموذج باري-كارول Parry & Carroll: يشير إلى إمكانية وجود كابتا - كيزين على السطح، حيث يشير إلى أن تركيز قليل أو لا يوجد كابتا - كيزين على السطح لحبيبة الكيزين لان كابتا - كيزين يعمل كأساس لتكوين نويات الذي حولها الكيزينات غير الذائبة بالكالسيوم تتجمع ومن ثم تثبت بواسطة فوسفات الكالسيوم الغروية حيث يشير أن عمل الرنين على حبيبة الكيزين هو أن كابتا - كيزين المتصل يستطيع أن يترسب خلال التآثر بسبب تكوين جسور بين الحبيبات بواسطة الفوسفات الغروية وطبقاً لتلك المقترح فإن كابتا - كيزين يكون غير منتظم ومبني على أساس أن كابتا - كيزين يكون نوية.

نماذج التركيب البنائي الداخلي: هذا النموذج مبني على أساس صفات معينه ومعروفة من مكونات الكيزين الذي تكون التركيب الداخلي:

أ. نموذج كارنير-دوماس Garnier & Dumas: يشير بان كابتا - كيزين هو حجر الأساس لتكوين حبيبة الكيزين الذي تتألف من ثلاث جزئيات من كابتا - كيزين ترتبط الثلاث سلاسل من ألفا - أس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين الذي يشع من كابتا - كيزين برعم بشكل Y وهذه السلاسل من ألفا - أس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين ترتبط مع كابتا - كيزين لتكوين تركيب إسفنجي أو مسامي مفتوح الذي لا يملك تركيب ألفا - حلزون أو تركيب ثانوي بسبب نزع الطرف الحامضي للأحماض الأمينية من كل الكيزينات بواسطة كاربوكسي ببتيداز A مع حدوث ارتباط كبريتيد ثنائي في الجزئية الثلاثية لكابتا - كيزين مما يكون تجمع ولا يظهر أي دور لتداخل كيزينات الكالسيوم في هذا الشكل بينما فوسفات الكالسيوم الغروية تلعب دوراً مهماً في ثبات حبيبة الكيزين حيث أن كابتا - كيزين لا يظهر على السطح.

ب. نموذج روز Rose: يتألف من بلمرة بيتا - كيزين كأساس لتكوين حبيبة الكيزين، فإن الجزئية الأحادية من بيتا - كيزين يحصل لها ارتباط ذاتي لتكوين جزئيات متعددة

الذي يرتبط ألفا - أس - 1 - كيزين وكابا - كيزين بواسطة أواصر محبة للدهن الذي تدعم بواسطة جسور من فوسفات الكالسيوم الغروية حيث يحصل ارتباط بيتا - كيزين مع كابا - كيزين الخارجي مع وجود كمية قليلة من كابا - كيزين في الموقع الداخلي للحبيبة مما يحصل دمج فوسفات الكالسيوم الغروية مع الوحدات الفرعية الأساسية للحبيبة مما تساعد في تثبيت حبيبة الكيزين وبذلك تلعب فوسفات الكالسيوم الدور الأساسي في ثبات الحبيبة ووجد بان ألفا - أس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين تكون أساسية لتكوين الحبيبة وان كل وحدة فرعية مكونة من جزيئات من بيتا كيزين الذي اليها يرتبط الفا - أس - كيزين بواسطة قوى محبة للدهن من كابا كيزين مرتبطة مع بعض جزيئات الفا - أس مما يمنع ذلك من تفكك المعقد

### نماذج الوحدات الفرعية Subunit models

الصنف النهائي للنماذج الذي يتم مناقشتها هو التركيب للوحدات الفرعية المقترح لحبيبة الكيزين لنموذج مور الذي يقترح بأن الجزيئات الاحادية مكونة من حبيبات فرعية ذات وزن جزيئي  $5 \times 10^6$  دالتون الذي ترتبط معا بواسطة فوسفات الكالسيوم الغروية ومحاطة ومثبتة بواسطة طبقة سطحية غنية في كابا - كيزين ومع بعض الكيزينات الاخرى مثل الفا - أس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين وكابا - كيزين الذي يحصل تجمعها بواسطة الكالسيوم الى وحدات فرعية صغيرة بنفس نموذج Waugh وآخرون الذي اوضح بأن الحبيبات ذات اقطار حوالي 30 نانومتر حيث يتم تثبيت الوحدات الفرعية بواسطة اواصر هيدروجينية وجسور كيزينات الكالسيوم وهذه الوحدات الفرعية يحصل تجمعها بواسطة فوسفات الكالسيوم الغروية وحجم الوحدات الفرعية المقترح من قبل مور لحد ما اكبر من الذي اقترحا بأن اقسام حبيبات الكيزين تحتوي جزيئات قطرها 10 نانومتر وهذه الجزيئات منتظمة في الحجم وان حبيبات الكيزين تتكون من وحدات فرعية صغيرة ونموذج Holt والذي يقترح بأن الكيزينات الحساسة للكالسيوم مرتبطة بواسطة بلورات دقيقة من فوسفات الكالسيوم الغروية ومحاطة بواسطة طبقة من كابا كيزين مع منطقة في الطرف الكربوكسيلي ويقترح وجود وحدات فرعية من معقد كيزينات الكالسيوم مكونة من نواة داخلية من الفا - أس - كيزين وبيتا كيزين وطبقة خارجية غنية في الفا - أس - كيزين وكابا كيزين وترتبط هذه الوحدات بواسطة ارتباط الكالسيوم وروابط السترات وفوسفات الكالسيوم الغروية بين فوسفات الكالسيوم ومجاميع الكربوكسيل.

## القوى المسؤولة عن قابلية ثبات حبيبة الكيزين

معقد الحليب الغروي يتكون من خليط من بروتينات غير ذائبة بالكالسيوم المثبتة بواسطة بروتينات ذائبة بالكالسيوم الذي يتشقق بواسطة الرنين مما يحدث عدم ثبات للغروي الذي يؤدي إلى تخثر الحليب فأن ألفا - أس - كيزين مع بيتا - كيزين تكون غير ذائبة بالكالسيوم بينما كابتا - كيزين لا يذوب بالكالسيوم وهي قوى تكون مسؤولة عن ثبات تركيب الحبيبة وحبيبة الكيزين تحت الظروف الطبيعية تسلك قابلية ثبات عالية فان تعرضها إلى معاملات حرارية قبل حدوث تجمع حراري يحصل تركيز الحبيبات بواسطة التبخير، الترشيح العالي وجميع تلك العمليات لا تؤثر على الحبيبات بعد استعادة الظروف الأصلية، فأن الحبيبات لا تظهر أي تغير ولكن يحصل لها عدم ثبات بواسطة عمل الأنزيمات وخاصة الرنين الذي يكون الصفة الأساسية في صناعة الجبن، قابلية ثبات المعلق الغروي تقدر بواسطة القوى الذي تعمل بين الحبيبات ويمكن التمييز بين ثلاث أنواع من التداخلات هي التجاذب بسبب قوى فان در فال، التنافر بسبب القوى الكهربائية وقوى بسبب الامتصاص للجزيئات الكبيرة الذي تؤدي إلى تجاذب أو تنافر الجزيئات، قوى فان در فال هي قوى تجاذب وعملها يحصل لمسافة معينة من سطح الجزيئة ويتوقف على حجم الجزيئة، القوى الكهربائية بسبب التداخل للطبقات المزدوجة الكهربائية المحيطة بالجزيئات مما تؤدي إلى التنافر ويحصل التنافر بسبب تشابه الشحنات على سطح الجزيئات وتعتمد على سمك الطبقة المزدوجة وتقدر بواسطة الشحنة السطحية للجزيئة والنوع الثالث من القوى هي التي لها علاقة مع تداخل الجزيئات الطويلة السلسلة الممتصة على الجزيئة والذي تؤدي إلى ثبات الحبيبة حيث تكون ناتجة عن ارتباط جزيئتين ومن تلك القوى المسؤولة عن ثبات الحبيبة هي التداخلات أو التفاعلات بين الأحماض الأمينية المحبة للدهن، التداخلات أو التفاعلات الكهربائية، التركيب الثانوي والثلاثي للأواصر الهيدروجينية، أواصر الكبريتيد الثنائية وفسفات الكالسيوم الغروية.

## 1. التداخلات المحبة للدهن Hydrophobic interactions: الكيزينات من بين

معظم المواد المحبة للدهن من كل البروتينات وثبات حبيبات الكيزين يتضمن التداخلات المحبة للدهن ويحفز ارتباط كل الكيزينات بواسطة زيادة درجة الحرارة مما يشير ذلك إلى تحسين التداخلات المحبة للدهن هو البرولين الذي يقلل من الصفات المحبة للدهن عندما يرتبط إلى المناطق غير القطبية من البروتين وبسبب تفكك جزئي حبيبات الكيزين، اليوريا أكثر فعالية من الاوكزالا في تفكك حبيبات الكيزين

وأهمية التداخلات في ثبات الحبيبات والتغيرات في التركيب البنائي للماء الذي يحيط الجزيئات غير القطبية الذي تلعب دوراً مهماً في تكوين التداخلات المحبة للدهن وفي تقدير الطاقة الحرة للمحلول عندما المذيبات غير القطبية تذوب في الماء فهي تحوير من التركيب البنائي للماء تجاه تكوين البلورات ويكون الماء طبقة ثلجية حولها، التاصر الهيدروجيني للماء مع المواد المذابة المجاورة يزداد عن معدله في الماء المنقى حيث ان المجاميع غير القطبية ترتبط مع بعضها البعض الآخر بدلا من بقائها محاطة بجزيئات الماء وتحدث التداخلات المحبة للدهن عند ارتباط المجاميع غير القطبية مع بعضها والصفة الفريدة للتداخلات المحبة للدهن تعتمد على نوع المذاب حيث يحصل ترتيب للبروتينات في المذاب الذي تتأثر بقوة بواسطة التداخلات مع البروتينات مما يؤدي ذلك إلى انطواء البروتينات وقابلية ثباتها مرتبط مع التداخلات ويعتمد موقع التوازن لقوى الجزيئات على تغير الطاقة الحرة ومن العوامل المهمة الذي تؤثر على التغيرات في التركيب البنائي للماء هو قابلية ثبات التداخلات المحبة للدهن والتداخلات المحبة للدهن اضعف من معظم التداخلات الأخرى للبروتين وهي اقل تخصص من التداخلات الأخرى وعدد ونوع السلاسل الجانبية الذي تساهم في تكوينها وهذه التداخلات تؤدي إلى ارتباط غير صحيح عند غياب الازدواج السطحي وتحدث التداخلات المحبة للدهن بسبب وجود أحماض أمينية قطبية الذي لا ترتبط إلى الماء بل تتداخل مع المجاميع القطبية الأخرى حيث أن كمية قليلة من طاقة التثبيت يحصل عليها لكل جزيئة منقولة من المذيب وهذه التداخلات تكون حساسة لدرجة الحرارة وقل ما يمكن هي كم واقصى ما يمكن بدرجة حرارة عالية فإن طبيعة التداخلات بين الأواصر المحبة للدهن تلعب دوراً مهماً في قابلية ثبات البروتين وهي تلك القوى الذي تحدث بسبب انخفاض ارتباط الماء بالبروتين نتيجة الأحماض الأمينية القطبية الذي ترتبط مع مجاميع قطبية أخرى فإن المجاميع المحبة للدهن تتجمع في ألفا - أس - كيزين بالإضافة إلى كابا - كيزين لذلك فإن ألفا - أس - كيزين، بيتا - كيزين وكابا - كيزين تكون خارج حبيبة الكيزين بدرجة الحرارة المنخفضة حيث تقل طاقة ثبات الأواصر المحبة للدهن مع انخفاض درجة حرارة ما تكون قادرة للانتشار خارج الحبيبة ولذلك فإن بيتا - كيزين ودرجة قليلة كابا - كيزين وألفا - أس-1 - كيزين الذي يمكن نزعها من الحبيبة بدرجة 1م ويعتمد التداخل للشكل الوراثي A من ألفا - أس- كيزين على درجة الحرارة العالية بسبب حذف الأحماض الأمينية لغاية 13 الذي أغلبها تكون قطبية مما تجعل الشكل A قريب إلى بيتا - كيزين في توزيع الشحنة فالصفات الفيزيائية وقابلية الذوبان للشكل A من ألفا - أس-1 - كيزين قائل

الشكل B من بيتا - كيزين وحذف الأحماض الأمينية لا يسمح لتكوين أواصر أيونية للآلفا - أس - 1 - كيزين وكذلك فإن البروتين يكون أقل ثبات للحرارة والبرودة وظروف التصنيع فإن وجود البرولين يقلل من قابلية حبيبة الكيزين للارتباط بالماء عندما ترتبط إلى المناطق غير القطبية وبسبب تفكك جزئي لحبيبة الكيزين كما أن اليوريا أكثر فعالية من الأوكزالات في تفكك حبيبة الكيزين لذلك فإن التداخلات بين القوى المحبة للدهن تلعب دوراً مهماً في ثبات حبيبة الكيزين وهذه الصفة ناتجة عن مكونات الكيزين المختلفة وليست بسبب طبيعة المكونات.

2. التداخلات الألكتروليتية: تعزى التداخلات الأيونية إلى قابلية ثبات البروتينات أحادية الجزيئة وعند الازدواج الأيوني مثل تكوين جسور الفوسفات - الكالسيوم - الفوسفات في الكيزين والذي تثبت التركيب البنائي الرباعي للبروتين وارتفاع محتوى المجموع الحمضية الذي تزيد من سعة ارتباط الكالسيوم وتزيد من الروابط العرضية وتستطيع حبيبات الكيزين الطبيعية من التقارب مع بعضها وأن قوى فان دير فال تعتمد على الفروقات في القطبية للجزيئات الفردية والوسط المحيط منخفض نسبياً لحبيبات الكيزين بسبب المسامية وانخفاض التنافر الكهربائي ويحصل امتصاص الكالسيوم والمغنيسيوم والفوسفات والسترات على حبيبات الكيزين الذي يمكن إزالتها بواسطة الترشيح الهلامي والذي تبين ثلاث مناطق مميزة هي الأيونات الممتصة والمعادن المرتبطة والكيزينات، فإن كل السترات، 22% من الكالسيوم، 50% من المغنيسيوم و 47% من الفوسفات في الحبيبات الذائبة يمكن إزالتها بالترشيح الهلامي، الأواصر الأيونية بين الأحماض الأمينية الكربوكسيلية ذو الشحنة السالبة والمجموع المشحونة بالشحنة الموجبة لها تأثير على قابلية ثبات البروتين كما أن القوى الكهربائية بين الأحماض الأمينية الكربوكسيلية والأيونات الثنائية المعدنية تسبب ثبات التركيب البروتيني، فالكالسيوم يزيد الثبات الحراري ونشاط الترسين ومن الصعب تقدير الأواصر الأيونية بين ألفا - أس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين وكابا - كيزين في ثبات تركيب الحبيبة حيث أن محتوى الكالسيوم في الحليب 30 ملي مول فإن زيادة التركيز يؤدي إلى ترسيب ألفا - أس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين بدرجة حرارة الغرفة حيث تلعب جميع الفوسفات دوراً مهماً في ارتباط الكالسيوم وإزالة الفوسفات من ألفا - أس - كيزين لا يمنع ترسيب الكيزين بواسطة الكالسيوم.

3. الأواصر الهيدروجينية: عدد من البروتينات تثبت بواسطة تركيب ألفا الحلزوني بالإضافة إلى التركيب بيتا لأن التركيب الثانوي يثبت بواسطة تكوين أواصر



هيدروجينية على طول السلسلة الببتيدية فإن عدد من البروتينات تلك تركيب ثانوي ودرجة ثبات البروتين تعتمد على تركيب بيتا ألفا الحلزوني ولكن ليست جميع البروتينات الثابتة تحتوي تلك الأشكال، إن هناك تراكيب عشوائية تسبب الثبات للبروتينات وتكوين التركيب ألفا الحلزوني وبيتا ويعتمد على السلسلة الجانبية للأحماض الأمينية وخاصة البرولين الذي يحطم تركيب ألفا الحلزوني، فإن تأين السلاسل الجانبية والمذيبات تلعب دوراً مهماً في تكوين التركيب ألفا الحلزوني للكينينات تلك قليل من التركيب الثانوي، فإن درجة الثبات للبروتين تعزى إلى تركيب ألفا الحلزوني وبيتا، الأواصر الهيدروجينية للحامض الأميني المتأين لها تأثير قليل لثبات البروتينات حيث تسبب ربط الهيدروجين إلى الماء وكذلك أهمية الهيدروجين للماء والحامض الأميني كما تحدث أواصر هيدروجينية تسبب ارتباط مائي مع ألفا - أس - 1 - كيزين.

4. أواصر الكبريتيد الثنائية: يحصل تكوين تركيب ثلاثي للبروتين بواسطة أواصر الكبريتيد الثنائية بين الأحماض الأمينية السستائين حيث يحصل ارتباط السلاسل الببتيدية معاً بواسطة أواصر كبريتيد ثنائية كما هو الحال في كاما - كلوبيولين فإن الجسور للكبريتيد الثلاثية لا تسبب تكوين تركيب ثنائي وثلاثي بل تؤدي إلى تثبيت الأشكال التركيبية فإن اللايزوزيم والرايبونوكليز تحتوي درجة عالية من أواصر الكبريتيد الثابتة وليست جميع البروتينات الثابتة تحتوي أواصر كبريتيد ثنائية فإن كايا - كيزين يحتوي سستين أو سستائين حيث يحتوي مجموعة سلفاهيدريل حرة فإن درجة الروابط العرضية للكبريتيد الثنائية تحدث في حبيبة الكيزين الذي من الصعب تقديرها.

5. فوسفات الكالسيوم الغروية: مستوى الكالسيوم في الحليب الفرز من 30-32 ملي مول الذي فيه 20-22 ملي مول بشكل كالسيوم غروي بينما 10 ملي مول يكون ذائب الذي منه 3 ملي مول يكون كالسيوم أيوني بينما الغروي يكون معقد مع سترات، فوسفات أو بروتينات الشرش حيث يكون معقد مع الفوسفات بشكل استر أو مع مجاميع الكربوكسيل لحبيبة الكيزين أو مع السترات أي أن 90% من محتوى الكالسيوم في الحليب يرتبط مع حبيبة الكيزين الذي يعرف فوسفات الكالسيوم الغروية وهي مثل فوسفات الكالسيوم الثلاثية مع الكالسيوم: الفوسفات بنسبة 5:1 وهناك شكلين مميزة من الأيونات المرتبطة مع حبيبة الكيزين الذي تكون إما خارجية بشكل طبقة دائمية مشحونة أو داخلية لا يمكن إزالتها بواسطة عمليات الغسل بسهولة، حبيبة الكيزين تكون مسامية حيث أن الأيونات تنتشر في التركيب المسامي ويقل تركيز

فوسفات الكالسيوم الغروي للحليب في أس هيدروجيني منخفض من 5-6,7 وفوسفات الكالسيوم الغروية غير ثابتة بسبب ظاهرة الادمصاص والنضوح، فإن فوسفات الكالسيوم الغروية ليست ثابتة، بل تعتمد على الأس الهيدروجيني ودرجة التشبع للمحلول مع أنها ثابتة في قيم أس هيدروجيني 7، فإن مجاميع الفوسفوسيرين لكيزين هي الجوانب الأساسية للتداخل مع فوسفات الكالسيوم الغروية، فإن حبيبة الكيزين ذو وزن جزيئي  $10^8$  الذي تحتوي 93,3% كيزين مع استر فوسفات 83% حيث توجد 2500 مجموعة فوسفيت استر وان 5000 مجموعة من فوسفات الكالسيوم الثلاثية تحتوي 70600 ذرة كالسيوم و 30100 ذرة بشكل راسب فوسفات غير عضوية، ذلك يعني أن كل ذرة كالسيوم واحدة لكل مجموعة فوسفيت استر وحوالي 40% من المجاميع للفوسفات استر يمكن أن ترتبط إلى  $Ca_9(PO_4)_6$  والفوسفوسيرين، فإن ذو الحبيبات يصل أقصاه لتكوين حبيبات كبيرة مملكت تحتوي عالي من كايا - كيزين مقارنة إلى الصغيرة.

**طبيعة الوحدات الفرعية لحبيبة الكيزين:** يعتبر كاما - كيزين، ألفا - أس - 1 - كيزين، ألفا - أس - 2 - كيزين وبيتا - كيزين مناطق ذات شحنات عالية تقع على الوحدات الفرعية لحبيبات الكيزين وهذه الوحدات مملكت نسبة غير قطبية من سلسلة البروتين حيث أن الأحماض الأمينية الحامضية المشحونة تكون حساسة للكالسيوم ونسبة الكربوهيدرات المحبة للماء من كايا - كيزين تقع على سطح الحبيبات الفرعية مما تكون نواة غير محبة للماء تحاط بواسطة طبقة قطبية، كايا - كيزين يقع في مساحة واحدة من الحبيبة الفرعية، مناطق غنية ومناطق فقيرة بالفوسفات على السطح بالإضافة إلى المناطق المحبة للدهن والمناطق المحبة للماء، المناطق المشحونة بشحنات عالية من المناطق المحبة للدهن تنتج تركيب قطبي امفوتييري قادر لتكوين مجتمعات صغيرة، الوحدات الفرعية لحبيبة الكيزين تتألف من معقدات من ألفا - أس - كيزين مع بيتا - كيزين أو كاما - كيزين مع جزيئات متعددة من ألفا - أس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين، الوحدات الفرعية لحبيبة الكيزين من نوع أس وبيتا كيزين تكون حساسة لأيونات الكالسيوم مما تكون منطقة نواة للحبيبة، بعض الوحدات الفرعية للحبيبة تحتوي فقط ألفا - أس - 1 - كيزين وهي تقع في منطقة النوية للحبيبة بعضها الآخر يحتوي ألفا - أس - 1 - كيزين مع كايا - كيزين الذي تقع على السطح.

تجمع الوحدات الفرعية لحبيبات الكيزين: الفرق الرئيسي بين المناطق السطحية من ألفا-أس-كيزين وكابا-كيزين هي المجاميع الفوسفات تكون مرتبطة بالكالسيوم، الأواصر الأيونية بين الوحدات الفرعية تنتج بواسطة ارتباط الكالسيوم مما تقلل من الشحنات السالبة والذي يزيد التداخلات غير المحبة للماء فالخطوة الأساسية لتكوين الحبيبة يتضمن ترسيب الوحدات الفرعية أولاً الذي يحتوي اقل من 15% كابا - كيزين ثم ارتباط الوحدات لتنتج حد أدنى من الحبيبات يتألف الواحد منها على 14 وحدة فرعية ذات وزن جزيئي  $3,5 \times 10^6$ ، وجود كمية كافية من كابا - كيزين على السطح يسمح لتكوين وهو زيادة حجم حبيبة الكيزين، عندما يكون محتوى كابا - كيزين 15% الذي يحتوي 4 جزيئات من كابا - كيزين و 26 جزيئة من ألفا - أس-كيزين أو بيتا - كيزين فالوحدات الفرعية لها القابلية لتكوين حبيبة داخلية.

**التركيب الكيميائي لحبيبة الكيزين:** يمكن توضيح التركيب الكيميائي لحبيبة الكيزين في حليب الأبقار (جدول-74) حيث أن حبيبات الكيزين منتشرة بشكل غروي وترتبط حبيبات الكيزين مع الماء مما تكون جزيئات غروية إسفنجية تحتوي 3,7 غم من الماء لكل غرام من البروتين وكمية قليلة من هذا الماء 0,5 غم من الماء لكل غم من البروتين مرتبط إلى البروتين والمتبقي داخل الحبيبة ويتحرك مع الحبيبة وتتألف حبيبات الكيزين من وحدات فرعية ويمكن توضيح بعض الصفات الحسية للكيزين (جدول-71) وتختلف حبيبات الكيزين في الحجم بسبب الصفات الفيزيوكيميائية

جدول (74) التركيب الكيميائي لحبيبات كيزين الأبقار.

المركب	غم 100 غم حبيبات	المركب	غم 100 غم حبيبات
ألفا - أس-1-كيزين	35.6	صوديوم	0.1
ألفا - أس-2-كيزين	9.9	بوتاسيوم	0.3
بيتا - كيزين	33.6	سترات	0.4
كابا - كيزين	11.8	حامض سياليك	0.3
كيزينات ثانوية	2.3	كالاكتور	0.2
كالسيوم	3.9	كالاكتورامين	0.2
فوسفيت	2.9	مغنيسيوم	0.1

وان 80% من حبيبات الكيزين تلك قطر من 100 – 200 نانوميتر مع 95% بين 80 و 440 نانوميتر وقد يصل القطر إلى 416 نانوميتر وتشكل الجزيئات الصغيرة الذي تكون اقل من 20 نانوميتر حوالي 80% من حبيبات الكيزين الكلية ويكون الحجم اقل من 3% من حجم الجزيئة الكلي.

**تنظيم حجم حبيبة الكيزين:** يكون ذو الحبيبة محدود بواسطة التركيز في السطح للحبيبات الفرعية الغنية بالكابا - كيزين فالوحدات الفرعية الفقيرة في كابا - كيزين ويحصل تغير في معدل التركيب للوحدات الفرعية المتبقية إلى جهة الجزء الأكبر من كابا - كيزين فالوحدات الفرعية مع محتوى الكيزين منخفض يكون حبيبات صغيرة لكن السطح الغني في كابا - كيزين يصل نصف قطر صغير ثم يزداد بعد ذلك فالحبيبات الفرعية مع نسبة مئوية من المناطق السطحية للمجاميع المحبة للدهن يكون غير ثابت للتجمع معا وعلى سطح الحبيبات إضافة أو دمج كابا - كيزين إلى الوحدات الفرعية يقلل من التفاعلات للمجاميع المحبة للدهن السطحية مما يعطي حبيبات صغيرة إضافة ألفا - أس - 1 - كيزين إلى الحبيبات يخلق مسامات محبة للدهن كثيرة مما يزيد من حجم حبيبة الكيزين، للمجاميع المحبة للدهن السطحية مما يعطي حبيبات صغيرة إضافة ألفا - أس - 1 - كيزين إلى الحبيبات يخلق مسامات محبة للدهن كثيرة مما يزيد من حجم حبيبة الكيزين.

**طبيعة حبيبة الكيزين:** طبيعة المسامية لحبيبة الكيزين ناتجة عن محتوى الماء المرتفع ثم التقلص عند التجفيف تحت تفريغ وتفكك جزئي لمكونات الكيزين بدون تغير في أقطار حبيبات الكيزين وزيادة كاملة للطرف الحامضي من جزيئة الكيزين ذو الأبعاد الجزيئية  $4,4 \times 4,4 \times 5,4$  نانوميتر الذي يستطيع إنزيم كاربوكسي ببتيديز ان يخترق تلك القنوات في الحبيبة حيث أن وقت انتشاره خلال الحبيبة ذات قطر 100 نانوميتر هو  $10^{-4}$  إلى  $10^{-5}$  ثانية أما التحليل المائي للبروتين بواسطة إنزيم المنفحة يعتمد على الحالة الفيزيائية للكيزين ومكونات البروتين لنظام الكيزين تصبح اقل حساسية إلى التحليل المائي بواسطة إنزيم المنفحة مما تزيد درجة تجمع الكيزينات حيث تحصل تداخلات بين ألفا - أس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين ففي حالة الكيزين الذائب وحساسية ألفا - أس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين تقل من 10 - 15 مرة مقارنة إلى المحاليل المفصولة، الحليب الخلي من الفوسفات الغروية تكون فيه حساسية بيتا - كيزين للتحليل المائي تقل قليلا حيث أن ألفا - أس - كيزين يبين انخفاض في الحساسية وهناك ثلاث روابط حساسة للإنزيم في بيتا - كيزين جميعها قريبة من الطرف الحامضي وألفا - أس - كيزين يملك ستة من مجموع

سبع أواصر في نفس المنطقة لأن الطرف الحامضي خالي من التفاعل مع إنزيم كاربوكسي ببتيداز A مما يكون خالي من الروابط الحساسة لإنزيم الكيموسين، إزالة فوسفات الكالسيوم الغروية يجعل ألفا - أس - كيزين أكثر حساسية للكيموسين ويعتقد بان الحبيبات الفرعية مرتبطة بواسطة جسور فوسفات الكالسيوم بين جزيئات ألفا - أس - كيزين الذي تزيد حساسية حبيبة الكيزين.

**تركيب سطح حبيبة الكيزين:** التأثير الأولي للرنين على حبيبة الكيزين هو خفض اللزوجة وكبر الحجم voluminocity مما تسبب خفض في الوزن الجزيئي فقط وهذه التغيرات تشير بأن سطح الحبيبة غير كروي وتركيب الوحدات الفرعية للحبيبة ناتج عن السطح الذي لا يكون ناعم ولا كروي فالسلسلة الجزيئية الناتجة عن سطح الحبيبة يساعد في مناقشة كبر حجم voluminocity حبيبات الكيزين، انخفاض اللزوجة يناقش بواسطة نزع جزء من ماكروبيتيد من كابا - كيزين، الحليب المعامل بالحرارة يسبب إزالة الترسيب للكالسيوم والفوسفات على السلاسل الجزيئية الشعرية من معقد كابا - كيزين وبيتا - لاكتوكلوبيولين.

**حامض السياليك في حبيبة الكيزين:** يمكن من تقييم توزيع كابا كيزين في الحليب الفرز على اساس تقدير حامض السياليك في حبيبة الكيزين المترسبة بواسطة الطرد المركزي حيث لوحظ ان محتوى حامض السياليك في حبيبة الكيزين يتناسب طرديا مع سرعة الطرد المركزي الفائق وعكسيا مع حجم الجزيئات لحبيبات الكيزين ووجد بان الكيزين الحبيبي اقل حامض السياليك من الكيزين الحامض وسبب الانخفاض هو سعة حبيبات الكيزين الذي ترتبط مع الماء ومحتوى الكالسيوم في حبيبة الكيزين المفقودة في الكيزين الحامض.

**دور الكالسيوم في تركيب حبيبة الكيزين:** يلعب دوراً مهماً في بناء حبيبة الكيزين بسبب تكوين جسور بين مجموعتين من الكربوكسيل للوحدات الفرعية المختلفة مما يساعد في ثبات حبيبة الكيزين لتكوين جزيئات متعددة بواسطة ربط مجموعتين من الكربوكسيل أو الفوسفات لنفس الوحدات الفرعية مما يساعد في تثبيت الحبيبة كما يلعب نفس الدور الفوسفات الثنائية لربط مجموعتين من الكربوكسيل خلال جسور الكالسيوم، فإن زيادة درجة الحرارة من 5 إلى 40 م يحصل تغير في قابلية ذوبان بيتا - كيزين لأن ارتباط ايونات الكالسيوم تسبب تغيرات في تركيب حبيبة الكيزين بسبب المناطق الببتيدية الحامضية من ضمنها مجاميع الفوسفوسيرين في المناطق القطبية من ألفا - أس - كيزين وبيتا - كيزين. ارتباط الكالسيوم الايوني مع تلك البروتينات عامل مهم في تكوين حبيبة الكيزين إلا

أن المجاميع المشحونة من تلك البروتينات تحدد أو تقلل من حركة الأيونات المعاكسة، فإن ارتباط الكالسيوم الايوني إلى ألفا - أس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين في أس هيدروجيني 6,6 والقوى الايونية المختلفة ويمكن ان تقاس تجريبيا ونظرا صافي الشحنة في أس هيدروجيني 6,6 هي -20,4 في 0,04 مولار كلوريد الصوديوم للشكل  $\alpha_{s1}$ -cn B و-13 لبيتا - كيزين، الكالسيوم يرتبط إلى مجاميع الفوسفات حيث تشير إلى ان 8,5 غم ذرة من الكالسيوم مرتبطة لكل مول من الكالسيوم و 4,8 غم ذرة كالسيوم لكل مول من بيتا - كيزين ومع ذلك فان 2 غم ذرة كالسيوم لكل مول من كابتا - كيزين مع انه يحتوي فقط مجموعة فوسفوسيرين واحدة الارتباط الذاتي لآلفا - أس - 1 - كيزين بسبب حاله الكهربائية يجعل ألفا - أس - 1 - كيزين مسؤولة عن الترسيب للحليب، فان ألفا - أس - 1 - كيزين يكون ذائب كليا حيث ان اكثر من التركيز الخرج فإن قابلية الذوبان تقل مع غياب الفوسفات لذلك فان ألفا - أس - 1 - كيزين يمكن ترسيبه بين 6-8 ملي مول كالسيوم في تركيز فوسفات منخفض، فان التجمع يتأثر في تركيز 2 مولار كالسيوم ايوني وعندما التركيز متوسط فإنه يستطيع تثبيت الحبيبة بشكل غروي أي ان الترسيب يحدث في تركيز فوسفات مرتفع بسبب عدم كفاية ألفا - أس - 1 - كيزين للمحافظة على قابلية الثبات إلا انه ارتباط الكالسيوم الايوني إلى الكيزين يخلق وحدات من الجزيئات الأحادية في ملية البلمرة حيث ان اثنان من ايونات الكالسيوم ترتبط الى مجاميع الفوسفوسيرين بينما الذي تليها ترتبط الى مجاميع الكربوكسيل حيث يحصل ارتباط 4-10 ايونات كالسيوم لكل جزيئه أحادية من ألفا - أس - 1 - كيزين.

**دور استرات فوسفات الكيزين:** هناك ثمانية مجاميع فوسفات ترتبط الى الحامض الأميني السيرين في ألفا - أس - 1 - كيزين وإزالة الفسفور من تلك الأحماض الأمينية يجعل الكالسيوم الايوني يؤثر على الترسيب الذي يحدث عن طريق مجاميع الكالسيوم غير الفوسفاتي ثم قدرة الكيزين لتثبيته بواسطة كابتا - كيزين من الترسيب بوجود الكالسيوم الايوني بسبب انخفاض قابلية الارتباط كما تقل قابلية الثبات وتكوين حبيبة الكيزين بسبب تفكك ألفا - أس - 1 - كيزين وكابتا - كيزين ذلك يشير الى ان عدد مجاميع الفوسفات يكون ضروري للحبيبة لكي تبقى منتشرة في الوسط، الفسفرة الكيميائية للكابتا - كيزين له تأثير على قابلية الثبات فإن التركيز المنخفض من الفوسفات لكابتا - كيزين يكون أساسي لتكوين حبيبات ثابتة، فان بيتا - كيزين يملك خمسة مجاميع فوسفات ترتبط الى السيرين وهو يشبه لحد ما الى كابتا - كيزين لانه يسلك سلوك امفوتييري القطبية لكن ليست له قابلية لتثبيت ألفا - أس - 1 - كيزين. بيتا - كيزين منزوع الفسفور

يكون ذائب بوجود ايونات الكالسيوم وله قابلية لتثبيت ألفا - أس - 1 - كيزين وهناك ثلاث صفات مهمة للبروتين لكي يثبت ألفا - أس - 1 - كيزين هي المنطقة المحبة للدهن الذي تساعد في التداخل مع ألفا - أس - 1 - كيزين، المنطقة المحبة للماء تعتبر عامل مهم للتفاعل مع الماء ومحتوى الفوسفات المنخفض لذلك فإن إزالة الفوسفات من بيتا - كيزين يقلل السرعة الذي فيها بيتا - كيزين يرتبط ذاتيا لكن لا يؤثر على الارتباط النهائي.

**تخليق حبيبة الكيزين:** يخلق الكيزين في الخلايا الإفرازية للغدد اللبنية بحالة متجمعة تجعل الكيزين بشكل كروي يتراوح في القطر بين 300 الى 3000 انكستروم حيث ان الوحدات الفرعية لكل الكيزينات في الحبيبة ذات وزن جزيئي عالي  $10^8$  حيث توجد قنوات داخل حبيبة الكيزين الذي تقبل الجزيئات الذي اقل من وزن جزيئي 36000 حيث يكون توزيع الوحدات الفرعية للكيزينات ألفا - أس - 1 - كيزين، بيتا - كيزين وكابا - كيزين تقريبا نفس في السطح وداخل الحبيبة حيث ان الحبيبات الايونية تتألف من 130 - 130000 وحدة فرعية تختلف في وزنها الجزيئي من  $3 \times 10^6$  الى  $3 \times 10^9$  وكل وحدة فرعية مؤلفة من سلسلة ببتيدية مفردة فإن وزن جزيئي 187 - الى 24200 مما تجعل التركيب غير متماثل حيث يحتوى الحليب الفرز  $7 \times 10^{13}$  حبيبة لكل مل من الحبيبات الذي ترتبط مع الماء و 2 غم ماء لكل غرام بروتين كماء مرتبط إلا ان الحجم الكلي 3,7 غم من الماء لكل غرام من البروتين حيث تتركب الحبيبات من وحدات فرعية كروية من 10 - الى 20 نانوميتر في القطر وذات وزن جزيئي  $2 \times 10^6$  حيث يحصل ارتباط الوحدات الفرعية بواسطة فوسفات الكالسيوم الغروية وهناك أشكال مختلفة من حبيبات الكيزين إلا ان أكثرها شيوعا هو نموذج Waugh الذي فيه الوحدات الفرعية تتألف من نوية من ألفا - أس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين محاطة بغطاء من كابا - كيزين وكلاهما مملكت منطقة مشحونة تحتوي كل مجاميع الفوسفات بالإضافة الى ذلك غنية في المجاميع الحامضية والقاعدية وهذه المناطق المشحونة تحتوي كل مجاميع الفوسفات الذي تكون حلقات حول الجسم لجزيئة الكيزين الاحادية، التركيب البنائي الأولى للكابا - كيزين يعطي حلقات تشبه مواد التنظيف مع منطقة طرفية أمينية محبة للدهن الذي تتفاعل مع المناطق المحبة للدهن في ألفا - أس - كيزين وبيتا - كيزين، الطرف الحامضي يكون محب للماء بسبب تركيب الأحماض الأمينية ويحتوي كربوهيدرات بينما الطرف الحامضي المشحون من كابا - كيزين له ميل قليل تجاه التداخل بين البروتين - البروتين، المناطق المحبة للدهن من الجزيئة الاحادية تكون متجهة نحو الداخل بينما المناطق المشحونة من ألفا - أس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين والطرف الحامضي الغني بالكربوهيدرات من كابا - كيزين يكون متجه

الى الخارج أي السطح، التوزيع المتماثل لكابا - كيزين في الوحدات الفرعية من الحبيبة ناتج عن مناطق محبة وغير محبة للدهن عند السطح، تجمع الوحدات الفرعية من خلال التداخل بين المجاميع المحبة للدهن ناتج عن تكوين حبيبات مسامية ومن المتطلبات الأساسية لتركيب الوحدات الفرعية هي:

1. عدة آلاف من الوحدات الفرعية لالفا-أس-1 - كيزين، بيتا-كيزين وكابا - كيزين تكون الحبيبات الأنبوبية.
2. الحبيبات تكون ذات تركيب إسفنجي مفتوح والذي يحتوي 2-3 غم من الماء لكل غرام واحد من البروتين.
3. ارتباط أواصر غير تساهمية بين الكيزينات أو الوحدات الفرعية للكيزين وهي ناتجة عن:

- أ. بلمرة ألفا-أس-1 - كيزين في خطوتين رئيسيتين هما تكوين جزيئات رباعية ومن ثم عدد من الجزيئات الرباعية لغاية 6 وحدات لتكوين سلسلة من جزيئات متعددة.
- ب. تكوين جزيئات ثلاثية ذو وزن جزيئي 55000-60000 بسبب ارتباط الوحدات الوظيفية لكابا - كيزين.
- ج. قدرة بيتا - كيزين لتكوين سلسلة مستقيمة من الجزيئات المتعددة.
- د. وحدة فرعية واحدة من ألفا-أس- كيزين أو بيتا - كيزين لها القابلية لتكوين معقد مع كابا - كيزين ، حيث ان المعقد الناتج من ألفا-أس-1 - كيزين وكابا - كيزين يكون أكثر ثبات.

4. يعطي تركيب حبيبة الكيزين كابا - كيزين ذو دور أساسي إما في بناء الحبيبة أو في تخثر الحليب بواسطة المنفحة وتركيب الحبيبة يندمج مع الأيونات الثنائية والفوسفات أو السترات.

**قابلية ثبات حبيبة الكيزين:** هناك عدد من المعاملات المختلفة الذي تؤدي إلى تجمع الحبيبات مثل تغير الأس الهيدروجيني ومحتوى الأملاح حيث أن فقد قابلية الذوبان تعزى إلى علم الغرويات ويمكن أن ينعكس ذلك على استعادة البيئة الأصلية أو قد يؤدي إلى تغيرات كيميائية في حبيبات الكيزين مثل إضافة المنفحة أو زيادة اللزوجة خلال الخزن، التخثر الحراري حيث أن تجمع الحبيبات في تلك الحالات يكون غير عكسي، بعض المعاملات



تسبب ذوبان حبيبة الكيزين وتجعل الحليب أكثر ثبات إلا أنه لا يمكن أن تجعلها كبيرة الحجم، فإن أي تغير بسيط في الظروف يغير من شكل حبيبات الكيزين ويجعل الحليب أكثر ثبات ولا يمكن أن يجعلها كبيرة الحجم ومن العوامل الأخرى أن الثبات الحراري يتأثر بعدد من العوامل والمعاملات الذي تؤدي إلى تغير في الحبيبات فالغليان لا يسبب تغيرات مهمة لمحلل الكيزين ويحدث ترسيب الكيزين في نقطة التعادل الكهربائي في أس هيدروجيني 4,6 حيث يفقد صافي الشحنات ويكون جسور ملحية داخلية ثم تزيد الجذور المحبة للدهن الذي تجعل الكيزين غير ذائب، يمكن ترسيب الكيزين بواسطة الأملاح لأن الكيزينات حساسة إلى الكالسيوم الأيوني لأن الكالسيوم الأيوني يسبب زيادة الصفة المحبة للدهن بسبب تكوين فوسفات الاستر وقابلية الثبات تعتمد على تركيب الكيزين حيث تزداد مع زيادة نسبة كايا - كيزين، حبيبات الكيزين أقل ثبات من محاليل الكيزينات لأن الجزيئات تكون كبيرة نسبياً، فإن قوى تجاذب فان در فال تصبح مهمة والانخفاض في الطاقة التركيبية أو الشكلية عند التجمع أقل من الكيزينات، الحبيبات تكون ثابتة تحت الظروف الطبيعية للحليب الطازج وعندما تترسب بالطرد المركزي عالي السرعة فإنها تكون تركيب هلامي لكن التركيب الهلامي بعد انتشاره مرة ثانية في الراشح وان قابلية ثبات حبيبة الكيزين لها علاقة بالحجم وهناك فروقات في قابلية الثبات بين عينات الحليب الذي تكون ناتجة عن تغيرات فصلية، مرحلة الحلب، فردية الأبقار ثم فروقات في تركيب الكيزين، محتوى الفوسفات، الكالسيوم، حجم حبيبة الكيزين وحساسيتها للكالسيوم الأيوني، جميعها تلعب دوراً مهماً في التغيرات؟

### العوامل المؤثرة على قابلية الذوبان

1. الأملاح: لتركيز الملح تأثير على قابلية ثبات الحبيبة لأن إضافة كلوريد الكالسيوم يزيد الكالسيوم الأيوني وفوسفات الكالسيوم الغروية مما يخفض الأس الهيدروجيني إلا أن إضافة كلوريد الصوديوم يزيد من القوة الأيونية ويقلل من محتوى فوسفات الكالسيوم مما يزيد من قابلية الثبات وإضافة سترات الصوديوم يزيد من قابلية الثبات وتعمل فوسفات الصوديوم على خفض محتوى الكالسيوم الأيوني وتزيد من محتوى الفوسفات في الحبيبات مما يؤثر ذلك على الأس الهيدروجيني.
2. الأس الهيدروجيني: انخفاض الأس الهيدروجيني يؤدي إلى ذوبان فوسفات الكالسيوم الغروية وانخفاض في كبر الحجم voluminosity عند أس هيدروجيني أقل من 5,5 يؤدي إلى زيادة حجم الحبيبات مما يسبب فقد في الطاقة السطحية وزيادة طاقة زيتا إلى

حوالي الصفر في أس هيدروجيني قريب من 5.2 و معظم الفوسفات الغروية يتم فقدها ، انخفاض الأس الهيدروجيني يسبب ذوبان الفوسفات مع بداية ترسيب الكيزين وانخفاض طاقة زيتا وملك فوسفات الكالسيوم الغروية شحنات موجبة في تلك المنطقة بينما يملك الكيزين شحنات سالبة في أس هيدروجيني قريب من 4.8 وكل الفوسفات تكون ذائبة في تلك المنطقة وفي أس هيدروجيني 4.6، فإن قابلية الذوبان للكيزين قليلة جدا مما يحصل الترسيب.

3. درجة الحرارة: لها تأثير على قابلية الذوبان ففي درجة حرارة قريبة من الصفر لا يحصل تجمع للحبيبات لأن سرعة التجمع تعتمد على الظروف بسبب زيادة كبر الحجم وتزيد من التنافر وحساسية الكالسيوم الايوني مع انخفاض فوسفات الكالسيوم في الحبيبات وزيادة قابلية الذوبان مع انخفاض حجم حبيبة الكيزين إلا أن زيادة درجة الحرارة تؤدي العكس تماما لأن درجة الحرارة تؤثر على طبيعة التركيب الهلامي والترسيب المتكون بواسطة التحميض وانخفاض درجة الحرارة يعطي تركيب هلامي ضعيف.

4. المعاملة الحرارية للحليب: تلعب دوراً مهماً في بروتينات الشرش التي ترتبط مع حبيبات الكيزين وتغير السلوك للحبيبات عند التحميض أو إضافة المنفحة لأن الحرارة تؤثر على صفات حبيبة الكيزين.

5. سحب الماء: إضافة الايثانول الى الحليب يؤدي الى سحب الماء وتجمع الحبيبات مما يسبب انخفاض في كبر الحجم، فإن إضافة 50-70% ايثانول للحليب يسبب تنافر الحبيبات.

6. تداخل البروتينات: ثبات حبيبة الكيزين يتضمن تداخلات للبروتينات مما يزيد من حجم الحبيبات مما يزيد الضغط الازموزي الذي يزيد من ثبات الحبيبات

7. الشحنات: المجاميع القطبية لها تأثير على حبيبات الكيزين، فإن ثبات حبيبة الكيزين يعزى الى الشحنات السطحية بسبب المجاميع القطبية المشحونه وعدم الثبات بسبب توازن القوى الكهربائية بين الجزيئات فالأيونات الموجبة تقتص بسرعة على السطح إلا إنها تنفض في حالة تخثر الحليب فان اللايزوزيم يكون غير ثابت حتى ولو كان يملك نفس العدد من الشحنات الموجبة والسالبة على جزيئة الكيزين كما أن ثبات حبيبة الكيزين يقل مع زيادة درجة الحرارة لأن الأيونات الموجبة تقلل وقت تخثر الحليب بالمنفحة بسبب زيادة قابلية ربط نشاط المنفحة مع كابر - كيزين وسرعة تجمع البروتينات حيث توجد هناك تداخلات تحدث بين بارا - كابر - كيزين ذو الشحنة الموجبة على حبيبة واحدة والمجاميع ذو الشحنات السالبة لالفا - أس - 1 - كيزين وكابر - كيزين على الحبيبات الأخرى مما يؤثر على

تجمع الكيزينات أو ارتباط الكالسيوم الى الكيزين الذي يقل نشاطه عند تبريد الحليب بسبب تفكك فوسفات الكالسيوم الغروية من الحبيبات وانخفاض درجة الحرارة يزيد من كمية الكيزين المرتبط بالكالسيوم وانخفاض في صافي الشحنة السالبة للحبيبة كما تقل شحنة الحبيبات مع انخفاض الأس هيدروجيني الى جهة نقطة التعادل مع ذلك فإن الحبيبة لا تتخثر في أس هيدروجيني 4,6 تحت درجة حرارة 5م حتى ولو كان صافي الشحنات قليل جدا بسبب القوى الكهربائية.

**عدم ثبات حبيبة الكيزين:** حوالي 85% من الكيزين يكون غير ثابت في اكثر من 6 ملي مول كالسيوم ايوني، حبيبة الكيزين الطبيعية تكون ثابتة نسبيا إلا انه يقل ثباتها بواسطة عدد من المعاملات الذي تسبب فقد الثبات مما تخلق مشاكل خلال الخزن والتصنيع لمنتجات الألبان ومن تلك العوامل المؤثرة على قابلية الثبات لحبيبة الكيزين هي المواد المضافة، الأس هيدروجيني المنخفض والايثانول والذي يكون أساسها مطبق في اختبار قابلية الثبات بالكحول للكشف عن الحليب الحامض، الأس هيدروجيني المنخفض والكحول تسبب تخثر الحليب والسبب الآخر في انخفاض قابلية الثبات للحليب المركز هي إزالة الماء مما يؤدي ذلك إلى انخفاض الأس هيدروجيني مما يزيد ذلك من فقد الطاقة السطحية ثم زيادة الحساسية للكالسيوم الايوني ثم القوة الايونية وزيادة تركيز فوسفات الكالسيوم الغروية في الحبيبات ، كل تلك العوامل تقلل من قابلية الثبات للحبيبات كما ان ارتباط الحبيبات مع المواد الأخرى يسبب تأثيرات على قابلية الثبات ومن تلك العوامل هي:

1. **التحميض:** الكيزينات تكون غير ذائبة حول نقطة التعادل الكهربائي في أس هيدروجيني 4,6 الذي تلعب دوراً مهماً في صناعة الكيزين الحامض ومنتجات الألبان المتخمرة وبعض أنواع الجبن مثل الكوتج.
2. **إضافة الكالسيوم:** الحبيبة الطبيعية تكون ثابتة في التركيز الطبيعي للكالسيوم الايوني، دعم الحليب بالكالسيوم مثل 0,6% كلوريد الكالسيوم يجعل الكيزين يترسب في درجة قريبة من 90م الذي يستعمل في إنتاج بعض بروتينات الشرش - الكيزين
3. **الكحول:** يمكن لحبيبة الكيزين أن تتخثر بواسطة خلط الحليب مع محاليل الايثانول السائلة لان قابلية الثبات الكحولي للحليب تعتمد على الأس هيدروجيني وتركيز الكالسيوم الايوني وحالة التفكك لمجاميع فوسفات الكيزين لأن قابلية الثبات الكحولي تستعمل الاختبار او انتخاب الحليب لصناعة الحليب المعقم أو المبخر.

4. التحلل المائي للبروتين: هناك إنزيمات مخصصة لتحويل كابتا- كيزين الحليب مثل البروتينيز الحامضي أو إنزيمات التخثر مثل المنفحة حيث تغير من حبيبة الكيزين بواسطة الكالسيوم الايوني وهي صفة تكنولوجية مهمة لأنها الخطوة الاولى والأساسية في صناعة الجبن.
5. التخثر الحراري: حبيبة الكيزين تكون ثابتة نسبياً للحرارة لغاية 140 م لمدة 10-20 دقيقة قبل أن يحدث التخثر بينما بروتينات الشرش قليلة الثبات الحراري، قابلية الثبات الحراري للحليب تسمح لصناعة بعض المنتجات المعاملة حرارياً بدون أي تغيرات فيزيوكيميائية للحليب، فالحليب يكون ثابت بالحرارة في أس هيدروجيني 4,6 فالاختلافات الطبيعية في الثبات الحراري تسبب مشاكل تكنولوجية فالثبات الحراري للحليب يعتمد على الأس الهيدروجيني ووقت التخثر الحراري يتأثر بواسطة عوامل تركيبية مختلفة مثل كابتا - كيزين، بروتينات الشرش، الفوسفات والكالسيوم الذائب وفوسفات الكالسيوم الغروية يمكن زيادة الثبات الحراري الذي للحليب بواسطة إضافة اليوريا، المواد المكلشة ومركبات الكربونيل واليوريا الذي تعمل كمثبت فقط بوجود مركبات الكربونيل لان مركبات الكربونيل منخفضة الوزن الجزيئي مما تزيد من قابلية الثبات الحراري للحليب إلا أن كفاءتها تزداد بوجود اليوريا بينما الجزيئات الكبيرة مثل السكريات السداسية والثنائية تكون فعالة فقط بوجود اليوريا، اليوريا تلعب دوراً مهماً في ثبات الحليب بسبب تنظيم الأس الهيدروجيني كما تعمل اليوريا كعامل مساعد في التداخل بين مجاميع الكربونيل والأمين، التخثر الحراري في أقصى أس هيدروجيني للثبات الحراري وهناك تغيرات مختلفة تحدث للحليب المعرض إلى حرارة عالية لفترة طويلة مثل إنتاج الحامض من اللاكتوز وتغيرات في توازن فوسفات الكالسيوم وإزالة الفسفور والتحلل المائي للكيزين وندرة بروتينات الشرش وتداخلها مع الكيزين ثم تكوين اللون الأسمر أو ما يعرف بتفاعل ميلارد وهذه التغيرات المختلفة تلعب دوراً مهماً في التخثر الحراري للحليب ويعتبر إنتاج الحامض بفعل الحرارة عامل مهم في عملية تخثر الحليب بالحرارة، ان تعريض الحليب الطازج لفترة طويلة للحرارة يسبب فقد قابلية الثبات الغروي للحليب لان ارتفاع محتوى الكلوبولين والالبومين في اللبأ يسبب تخثر الحليب عند التسخين ويحصل تخثر الحليب عند الغليان في حموضة من 0,2-0,25، فأن للثبات الحراري للحليب علاقة مع تطور الحموضة وقابلية الثبات الحراري للحليب تجاه درجة الحرارة العالية خلال عمليات التصنيع لان الكيزينات تكون أكثر ثبات من بروتينات الشرش وسبب ثبات الكيزينات تجاه المعاملات الحرارية المرتفعة هو فقد التركيب الثانوي والثلاثي في الكيزينات، فأن

مصل الحليب أكثر حساسية للحرارة من الكييزينات لذلك تكون أكثر مسؤولية على قابلية الثبات الحراري من حاله الغروية لان مصّل الحليب له تأثير على قابلية الثبات الحراري ووقت تخثر الحليب فان تركيز وتركيب حاله الغروية عامل اساسي في السيطرة على قابلية الثبات الحراري للحليب فالتخثر الحراري يعتمد على تجمع فوسفات الكالسيوم وحبيبات الكييزين، فإن قابلية الثبات الغروي للكييزينات بسبب كايا - كييزين وفوسفات الكالسيوم الغروية، فإن تأثير العوامل البيئية والتركيبية على تجمع تلك المكونات مسؤول عن قابلية الثبات الحراري للحليب الذي تسبب تغيرات في الصفات الوظيفية للكييزينات من يؤدي ذلك الى تغيرات في قابلية الثبات الحراري، فإن تفاعلات البلمرة المتضمنة تداخلات الكبريتيد الثنائي بين اللاكتوز والكلوبيولين المذنترة وكاباكييزين او تفاعلات ميلارد الذي تكون غير عكسية تحت تأثير بعض الظروف وكذلك التغيرات في طاقة زيتا ومتصاص الماء من العوامل الثانوية للتخثر وهي غير مسؤولة أولاً عن تقكك وارتباط حبيبات الكييزين والبلمرة للكييزين خلال التسخين ومن التغيرات الاساسية للبروتينات هي انخفاض الاس الهيدروجيني للحليب وازالة الفسفور من الكييزين وتحليل مائي لكابا كييزين وتحليل عام للبروتين وتفاعلات ميلارد، كل تلك العوامل تؤدي الى تخثر حراري للحليب وعلى هذا الاساس فإن الحليب الخالي من اللاكتوز يتحد بسهولة اقل من الحليب الاعتيادي عند التسخين بسبب الانخفاض البطيء في الاس الهيدروجيني للحليب، تفاعلات ميلارد تقلل ثبات الكييزين بسبب الارتباط العرضي لحبيبات او جزيئات البروتين وكذلك وجود الاحماض الامينية ذو شحنة موجبة، ارتباط السكريات المحبة للماء مع البروتين تزيد قابلية الثبات الحراري، التحلل المائي لكابا كييزين تقلل قابلية الثبات الاحراري، فإن تحليل 85% من كابا كييزين بواسطة الانزيمات يسبب تجمع حبيبات الكييزين بدرجة 20م، التخثر الحراري من امشاكل الرئيسية في كيمياء الالبان الذي تحتاج الى حل، فإن دراسة التطورات في كيمياء الحياتية والفيزيائية وتخليق بروتينات الحليب ثم التخثر الانزيمي للحليب قد تقلل من تلك المشكلة للتخثر الحراري الذي هو سلسلة من التفاعلات الذي تؤدي الى تحويرات معروفة في البروتينات مما تؤدي الى تخثر الحليب لذا يجب دراسة قابلية الثبات الحراري للحليب لزيادة قابليته تجارياً ومن الطرق التجارية المستعملة لزيادة الثبات الحراري للحليب هي المواد المضافة، التسخين الأولي الذي لا تزال تستعمل مدة لا تقل عن 80 عام الا ان امشاكل لازالت باقية لحد الآن ولتجنب بعض تلك امشاكل في الحليب لابد من دراسة كاملة لقابلية الثبات الحراري ثم دراسة تأثير العوامل المؤثرة على قابلية الثبات الحراري ومن ثم دراسة التفاعلات الكيميائية

والتحويرات الحاصلة في البروتينات الذي تكون معقد لحد ما لأن التفاعلات الكيميائية والحيوية تلعب دوراً مهماً في التأثير على التآثر الحراري لأن التآثر الحراري ما هو الا تغيرات كيميائية تحدث في الحليب بسبب ارتفاع درجة حرارة الحليب خلال التسخين.

### العوامل المؤثرة على قابلية الثبات الحراري

أ. تأثير بروتينات الشرش: ليس لبروتينات الشرش أي تأثير على قابلية الثبات الحراري، فأن وقت تآثر حبيبات الكيزين يزداد مع زيادة الاس هيدروجيني. وازدادة كمية من بيتا لاكتوكلوبيولين الى حبيبات الكيزين الخالية من بروتينات الشرش يزيد الثبات في اس هيدروجيني من 6,5-6,7 الا انه يقل الثبات في اس قلوي وذلك يعني ان بيتا لاكتوكلوبيولين له القدرة لزيادة ثبات الحليب في مدى معين من اس هيدروجيني اضافة مركبات السلفا هيدريل للحليب تخفض قابلية الثبات في اقصى اس هيدروجيني من الثبات الحراري ويزيد في ادنى اس هيدروجيني بسبب تكوين معقد بين كابا كيزين وبيتا لاكتوكلوبيولين عن طريق روابط كبريتيد ثنائية نسبة بيتا لاكتوكلوبيولين الى كابا كيزين تلعب دوراً مهماً في قابلية الثبات الحراري مقارنة الى تركيز لتلك البروتينات لأن الصفات السطحية للحبيبة تكون حرجة في قابلية الثبات الحراري لذلك لا يحصل تداخل بين بيتا لاكتوكلوبيولين وكابا كيزين في اس هيدروجيني 6,9 وهذا السبب في انخفاض وقت تآثر الحليب فإن اضافة بيتا لاكتوكلوبيولين الى حبيبات الكيزين يزيد من قابلية الثبات في اس هيدروجيني 6,4-6,8 بسبب التحويل التدريجي لمنحنى وقت تآثر الحليب الى اس هيدروجيني في الجهة الحامضية من اقصى الثبات الحراري لبيتا لاكتوكلوبيولين الذي يحسن من حبيبات الكيزين عن طريق تداخلات مع كابا كيزين مما يسبب ذلك ترسيب حراري لفوسفات الكالسيوم بينما الفا لاكتالبليومين له نفس التأثير للبيتا لاكتوكلوبيولين على قابلية الثبات الحراري مع ان الفا لاكتالبليومين خالي من مجاميع السلفا هيدريل بل يحتوي اربع اواصر كبريتيد الثمنائي لكل مول مما يكون تداخلات مع بيتا لاكتوكلوبيولين عن طريق كبريتيد ثنائي.

ب. تأثير الكيزينات على التآثر الحراري: يلعب كابا كيزين دوراً مهماً في التداخل مع بيتا لاكتوكلوبيولين لذلك فأن الحليب الغني في كابا كيزين يكون اكثر ثباتاً من الحليب ذو الجزيئات الكبيرة بسبب نقص كابا كيزين فيها حيث يمكن السيطرة على الثبات الحراري للحليب بواسطة السيطرة على نسب كابا كيزين على السطح وبيتا لاكتوكلوبيولين

الذائب لذلك فان كابتا كيزين يلعب دوراً مهماً في قابلية الثبات الحراري في قيم اس هيدروجيني فوق الحد الأدنى من قابلية الثبات الحراري الا ان تحليل كابتا كيزين بواسطة الانزيمات يسبب عدم ثبات الحليب في جميع قيم الاس هيدروجيني القلوي الى الحد الأدنى من الثبات الحراري الا ان ذلك يسبب تغير قليل في اقصى الثبات حتى التحليل المطائي يصل المستوى الذي فيه يحدث تخثر الحليب، الفا - اس - 1 - كيزين مشابه الى كابتا كيزين الذي يمثل 1% من كيزين حليب الابقار والجاموس الذي يحتوي مجموعتين من السستائين الا انه يختلف عن كابتا كيزين بسبب وجود 10-13 مول فسفورامول حليب الذي يكون حساس جداً للكالسيوم الايوني له القدرة ان يكون معقد مع بيتالاكتوكلوبيولين بسبب تحوير في قابلية الثبات الحراري للحليب اضافة الفا - اس - 2 - كيزين الى الحليب لا يؤثر على قابلية الثبات الحراري في القيم الحامضية من الاس هيدروجيني الذي تسبب عدم الثبات في قيم منخفضة من الاس هيدروجيني مما يجعل حبيبات الكيزين منتشرة في الحليب غير ثابتة في قيم اس هيدروجيني من 5,6-7 عندما يضاف بنسبة 0,3% اما زيادة تركيز الفا - اس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين في الحليب يخفض من قابلية الثبات الحراري الا ان تأثير نسبة الفا - اس - 1 - كيزين، بيتا كيزين على الثبات الحراري يكون قليل واطافة الفا - اس - 1 - كيزين الى الحليب يسبب عدم ثبات الحليب بينما اضافة بيتا كيزين يسبب عدم ثبات الحليب الخام.

6. التخثرات الانزيمية: يحصل تخثر الحليب تحت تأثير بعض الظروف مما يحول الحليب الشائل الى مادة صلبة شبه هلامية الذي يعتبر شكل من اشكال الترسيب حيث يحصل تخثر الحليب بواسطة نشاط الانزيمات، الحوامض، الكحولات أو الحرارة ويتضمن تخثر البروتينات والرماد بصورة رئيسية وبعض الاحيان اللاكتوز لأن 80% من البروتين في الحليب هو الكيزين الذي يوجد في الحليب بشكل حبيبات حاوية كالسيوم، فوسفات غير عضوية، مغنيسيوم وسترات، توجد الحبيبات بشكل معلق غروي قطر الحبيبات بين 80-250 نانوميتر في كيزين الجاموس و 50-200 نانوميتر في حليب الابقار الذي يترسب مع او بدون المكونات المعدنية اعتماداً على عوامل التخثر المستعمله في عملية التصنيع ومن التخثرات التي تحدث للحليب هي:

تخثرات الانزيمات المحللة للبروتينات: يحصل تخثر الحليب بواسطة اضافة الانزيمات المحللة للبروتين الى الحليب وهي احدى العمليات الضرورية في تكنولوجيا الالبان منذ الاف

السنين، الانزيمات المحللة للبروتين المستعملة في العملية هو الرنين المحضر من معدة العجول الرضيعة الا ان النقص في تلك المادة يؤدي الى استعمال الببسين والبروتيز المنتجة بواسطة الفطريات والاحياء المجهرية كبديل للرنين، عملية التخثر تقسم الى ثلاث مراحل هي المرحلة الاولى والمرحلة الثانوية والمرحلة الثلاثية، خلال المرحلة الاولى، يهاجم كابا كيزين الموجود في الحليب بواسطة الانزيم وخاصة في المنطقة للاصرة بين الحامض الاميني فنيـل الانين في الموقع 105 والاثيونين في الموقع 106 لتعطي مركبين مختلفان في الصفات هما كلايكوماكروببتيد او ما يعرف كيزينوماكروببتيد caseinomacropetide يشمل الاحماض الامينية بين 106-169 الذي يكون محب للماء وذائب فيه بينما المركب الاخر هو باراكابا كيزين الذي يشمل الاحماض الامينية من 1-105 وهو محب للدهن فالتحليل المائي للكابا- كيزين خلال المرحلة الاولى يؤدي الى تغير الصفات لحيبة الكيزين مما تصبح لها القدرة للتجمع ومرحلة التجمع يطلق عليها المرحلة الثانوية من التفاعل حيث يحصل تجمع قبل التحليل الكامل للكابا كيزين بواسطة الانزيم الا ان المرحلة الثالثة بين التفاعل اقل تعريف الا انها تتضمن عمليات نضوح الشرش من الخثرة وتحليل مائي للبروتين غير متخصص في خثرة الكيزين فالتحليل المائي للكيزين بواسطة البروتيز الحامضي يعتمد على طبيعة الانزيم وتداخلاته مع المادة التي يعمل عليها بينما المرحلة الثلاثية من التفاعل تتأثر بواسطة عدة عوامل من ضمنها تركيب الحليب وهذه المرحلة تحدث خلال تكوين وانضاج الجبن فاضافة الانزيم الى الحليب يسبب انخفاض اللزوجة مع تحرير ماكروببتد من كابا كيزين وهذا الانخفاض لا يمكن ان يناقش بواسطة اختزال الوزن الجزيئي الا انه يناقش في حالة وجود ماكروببتيد.

**المرحلة الاولى:** تعتبر انزيمات البروتيازات الحامضية من الانزيمات التي تخثر الحليب بنجاح بسبب مهاجمتها للكابا كيزين من حبيبة الكيزين الذي تنسب الى مجموعة البروتيازات الحامضية الذي تعتمد على نشاطها عند وجود اثنين من الحامض الاميني الاسبارجين الفعالة ومن بين تلك الانزيمات المستعملة لتخثر الحليب هي الرنين، الببسين من الخنزير، الابقـار والدجاج أو من Endothia parasitien Mucar pusillus, Mucor miehi مع ان الانزيمات مشتقة من بعض اجناس اللبونات او الاحياء المجهرية فهي لا تشارك في عدد من صفات التركيب، الفروقات الرئيسية بين الانزيمات المعوية او الميكروبية هي ان المعوية تفرز بشكل زايوجينات غير فعاله مثل الببسينوجين وبروكايموسين الذي تتطلب تحفيز بواسطة ازالة ببتيـد بعض الاحماض الامينية تقدر حوالي 40 حامض اميني من الطرف الاميني للزايوجين في اس



هيدروجيني منخفض بينما الفطرية والميكروبية تنج بشكل فعال وهناك اشكال مختلفة من الببسين وعلى الاقل هناك نوعين الا انها تختلف بالاشكال والفروقات لا تكون كبيرة فالانزيم الحامضي ذو وزن جزيئي يتراوح ما بين 30-40، الاس الهيدروجيني الامثل يقع بين 1,5-5 ويعتمد على الوسط الذي يعمل عليه نشاط الانزيم في الحليب الذي يزداد مع انخفاض الاس الهيدروجيني الطبيعي 6,7 يكون غير منشط بواسطة مثبطات ببتيديّة منتجة بواسطة مضادات حيوية مثل الستربتوميسين الذي تطرأ عليها دفرة غير عكسية في اس هيدروجيني قسوي والببسين غير ثابت في اس هيدروجيني اكثر من 6 الا ان الرنين ثابت في اس هيدروجيني 6,7 ويحصل تحلل كابا كيزين الذي يختر الحليب عندما يهاجم بواسطة الانزيم في مواقع معينة ومعروفة من كابا - كيزين او قريب منها وهي اصرة البروتين بين الاحماض الامينية فنيل الانين في الموقع 105 والمثيونين في الموقع 106 مما يعطي ماكروبيتيد وباراكاباكيزين، التحلل يجب ان يكون منخفض جدا لتجنب تكوين ببتييد ذائب يفقد مع الشرش، فأن تداخلات معينة بين البروتيزوكابا كيزين يجب ان تحدث، فالمنطقة من الببتيد الذي تقع بين الحامض الاميني 91 والحامض الاميني 129 تحتوي كل الاحماض الامينية الذي تكون مهمة في التداخلات المعروفة من كابا - كيزين مع البروتينيز، فأن الاصرة بين الفنيل الانين والمثيونين لا تكون نفسها حساسة بصورة خاصة مهاجمة الرنين ومشتقات الببتيد الثنائي البسيط لا تتحلل مطلقا ولا الببتيد الثلاثي او الرباعي حتى ولو كانت تحتوي على اصرة فنيل الانين ومثيونين فالاصرة الببتيدية الخماسية Ser-Leu-Phe-Met-Ala-O-methyl مع انها تسمح لتحلل مائي للاصرة بواسطة الرنين وتغير الموقع للسيرين والليوسين في الببتيد الخماسي ليعطي تسلسل حقيقي موجود في كابا - كيزين يزيد من حساسية الاصرة بين فنيل الانين والمثيونين الى جهة التحلل المائي بواسطة المنفحة، ليست فقط الحصول للسلسلة، بل تركيب وتسلسل الببتيد الذي يعمل عليه الانزيم يكون عامل مهم في التداخل قبل التحلل المائي، تحدد الببتيد لطول اكثر من في الاحماض الامينية حول الاصرة الحساسة للانزيم يبين ان مدد السلسلة في لطولي يزيد من كفاءة التحلل المائي للاصرة بين فنيل الانين والمثيونين، فأن تأثير اطالة السلسلة الى جهة الطرف الحامضي بواسطة ثلاث احماض امينية يعطي ببتييد هو السيرين في الموقع 104 واللايسين في الموقع 11 بدلا من السيرين في الموقع 104 واللايزوليوسين في الموقع 108 يسبب زيادة حوالي 6 اضعاف في سرعة التحليل والتمدد الببتيد الخماسي بواسطة اضافة طرف اميني هو اللايسين في الموقع 108 ليعطي زيادة حوالي 600 مرة في سرعة التحليل نسبة الى الببتيد الخماسي الاولي، مدد الببتيد السداسي الى جهة الطرف الحامضي مرة اخرى يعطي زيادة حوالي 4 مرة في

سرعة التحلل وإضافة الهستدين في الموقع 162 والبرولين في الموقع 101 يجهز زيادة في نشاط الانزيم الى جهة المادة الذي يعمل عليها الانزيم، الببتيد من 98 - 102 حامض اميني يحتوي ثلاث مجاميع هستدين في كايا - كيزين يكون عرضة للاكسدة الضوئية في الكيزين الكلي مما يسبب انخفاض حساسية الاصرة بين فنيل الانين والمثيونين للتحلل المائي بواسطة المنفحة، التحوير الكيميائي يقترح ان مجموعة واحدة من الهستدين تكون مهمة مع ان الدور الاضافي في تلك المجاميع حد من تأثيرها على تجمع بارا كايا كيزين، إضافة ايودو مثيل الى المثيونين لا يقلل من التحلل المائي للاصرة بين 105, 106 مما يدل ذلك بان المثيونين ليست اساسي للكاباكيزين الا انه يجب ان يكون مادة مناسبة للرنين الذي يهاجم كايا - كيزين لحليب الانسان والخنزير الذي لا تملك اصرة فنيل الانين ومثيونين، بل تملك اصرة فنيل الانين وايزوليوسين في المواقع الحساسة حيث تهاجم ببطء مقارنة الى كايا - كيزين حليب الابقار والجاموس بواسطة الرنين، ارتباط كايا - كيزين للانزيم يتأثر بواسطة المدى الذي له كايا كيزين حاوي كربوهيدرات وكايا كيزين الحليب يحتوي درجات مختلفة من الكربوهيدرات حيث تتحرر درجات مختلفة من الببتيدات وبسرعة مختلفة، فالمرحلة الاولى للرنين على الحليب تعتمد على الاس الهيدروجيني، القوة الايونية ودرجة حرارة الحليب لأن الاس الهيدروجيني المثلل للانزيم هي 5 - 0,5 ونشاطه يزداد مع زيادة الاس الهيدروجيني الا ان النشاط يبقى للانزيم فعال في اس هيدروجيني للحليب الاعتيادي، يمكن قياس نشاط الانزيم بواسطة تحلل كايا - كيزين بواسطة البروتينيز بواسطة عدة طرق حيث ان الماكروببتيد الحاوي كربوهيدرات يكون ذائب في 12% ثلاثي كلورو حامض الخليك، فأن الماكروببتيد الخالي من الكربوهيدرات ذائب في 2% من ثلاثي كلورو حامض الخليك، والفروقات بين الببتيد الذائب في 12% ثلاثي حامض الخليك و 2% من ثلاثي كلورو حامض الخليك تعكس تحرير مأكروببتيد غير كربوهيدراتي، بروتينات الحليب وباراكيزينات جميعها مترسبة في 2% من ثلاثي كلورو حامض الخليك حيث ان تحرير كلايكمماكروببتيد يتبع بواسطة تحليل المستخلص الذائب في ثلاثي كلورو حامض الخليك خلال تفاعل الانزيم وهذه الطريقة غير متخصصة لانها مبنية على افتراض الذي فيه يحصل تحرير مأكروببتيد فقط بينما الببتيدات الذائبة في ثلاثي كلورو حامض الخليك يمكن ان يتكون بواسطة التحليل المائي للبروتين غير المتخصص وتؤدي الى تقديرات غير صحيحة لعمل الانزيم، الطرق البديله المستعملة للتحاليل المختلفة من باراكايا كيزين حيث يحصل ترسيب بارا كايا كيزين من المحاليل الخالية من ايونات الكالسيوم الا ان كايا كيزين لا يحصل ترسيب مع الكيزينات اخرى تكون راسب في الحليب المتحلل عند ازالة الكالسيوم الايوني ويمكن ان يستعمل لتقدير الباراكايا كيزين المتكون فان نقطة التعادل الكهربائي

للكابا كيزين المعامل مع الرنين مرتفعة لحد ما وهي اكثر من اس هيدروجيني 5 مقارنة مع كابا كيزين غير المعامل وهي في اس هيدروجيني 4,5 في محلول الخللات ومن الطرق المقتعة لتحليل كابا كيزين هي الفصل الكهربائي في اس هيدروجيني قريب من النشاط المتعادل، جميع الكيزينات تحمل شحنة سالبة وتتحول الى جهة القطب الموجب بينما باراكابا كيزين يحمل شحنة موجبة مما يتحول الى جهة القطب السالب وبذلك يحصل فصل بسيط لمنتجات التفاعل حيث يتبع الفصل الكهربائي بالتصبيغ والفصل يعطي تقدير كمي للباراكابا كيزين المتكون وهذه الطريقة خالية من التعقيدات بسبب وجود الببتيدات الاخرى، فالبتيد لا يعاني من وجود درجة مختلفة من الكربوهيدرات لان بارا كابا كيزين خالي من الكربوهيدرات وهذه الطريقة تكون اكثر تخصص من الطرق العامة لقياس التحليل المائي للبروتين، تخثر الحليب بواسطة الانزيمات الاخرى، هناك عدد من الانزيمات المحللة للبروتين الذي تؤدي الى تخثر الحليب لان انتاج عدم قابلية ثبات الحبيبة ناتج عن تشقق كابا كيزين في المنطقة من الاصرة بين 105 و 106 أي ان الانزيم له القدرة لتحلل كابا كيزين في تلك المواقع يسبب التخثر فالترسين الذي يكون متخصص للاحماض الامينية القاعدية يستطيع مهاجمة كابا - كيزين في المواقع 97 ، 111 ، 112 يعطي مركبين من كابا كيزين الذي تكون مشابهة في صفاتها الذي كلايكوماكروببتيد الحقيقي وبارا كابا كيزين لتؤدي الى التخثر، فالترسين يخثر الحليب والتخثر يكون سريع بسبب التحلل المائي للبروتين المستمر، اهمية الانزيمات المحللة للبروتين هي لها القابلية لتخثر الحليب ثم التحلل المائي للبروتين، فالترسين يهاجم كابا - كيزين في 14 جانب على السلسلة الببتيدية وهذا يؤدي الى تحليل الخثرة مثل تكوينها السلفايدريل، البروتيازات مثل الباباين Papain، الفيسين ficin، بروميلان promelain الذي لها القدرة على التخثر للحليب، تلك الانزيمات تواجه بعض المشاكل والمتساوية مثل الترسين ليست جميع الانزيمات تخثر الحليب، فان كاربوكسي ببتيداز A الذي ينزع الطرف الحامضي من السلسلة الببتيدية الذي يمكن ايقافه بواسطة الحامض الاميني البرولين وكذلك البلازمين من الدم الذي يوجد في الحليب لا يهاجم كابا كيزين وله القدرة لتحليل الفا - اس - 1 - كيزين وبيتا كيزين مما يزيد محتوى كابا كيزين والبروتياز - ببتون في الحليب، البروتيازات البكتيرية هي انواع غير متخصصة تستطيع تخثر الحليب وهي ثابتة نسبيا لارتفاع درجة الحرارة حتى في العالية جدا UHT وهي لها القابلية للبقاء حية لتسبب تحليل البروتين وتزيد اللزوجة من خلال الخزن للحليب للمعقم او المبخر وتهاجم البروتيازات الحامضية مواقع غير متخصصة على الكيزين، فالتفاعل الاولي للتخثر يحدث في المواقع 105 و 106 من كابا كيزين ثم تهاجم المواقع الاخرى في كابا كيزين او الفا - اس - كيزين او بيتا - كيزين لأن البروتياز الحامضي يكون

متخصص في العمل مما يسبب تحلل الكيزين الا ان انزيم المنفحة يعطي الحد الأدنى من التحليل المائي للبروتين الا انه يكون من بديلات المنفحة والذي تكون منتخبة على اساس نشاط التخثر العالي لانها تهاجم بسرعة اصرة فليل الانين والمثيونين لتحليل البروتين مما يؤدي ذلك الى فقد المواد الببتيدية الى المحلول خلال عملية تكوين الخثرة مما ينتج انخفاض في الخثرة وتحليل البروتين خلال صناعة وانضاج الجبن له تأثير عكسي على الطعم للمنتوج النهائي بسبب تكوين ببتيديات مرة، انزيم الرنين يهاجم بيتا - كيزين في خطوات معينة لينتج اجزاء معينة من السلاسل الببتيدية حيث يحصل تشقق في المنطقة 189 - 193 من بيتا كيزين و 189 - 190 او 192 - 193 او يحصل تحليل الفا - اس - 1 - كيزين في الموقع 23-24 ، 24-25 مما يكون ببتيديات اعتمادا على الاس الهيدروجيني والقوة الايونية، مهاجمة الفا - اس - كيزين وبيتا كيزين اقل سرعة من كابا كيزين بواسطة سرع مختلفة من التحليل المائي للبروتين غير المتخثر في جواني مختلفة من الفا - اس - 1 - كيزين وبيتا - كيزين، الببسين اكثر قابلية تحليل للبروتين من المنفحة حيث ان ببسين الابقار والجاموس مشابهة للمنفحة في التخصص والنشاط الانزيمي.

**المرحلة الثانية:** ان لتركيبة حبيبة الكيزين علاقة مع عملية تخثر الحليب وخاصة في كابا كيزين الذي يعمل كعامل رئيسي لمنع تجمع الحبيبات المتكونة حيث يكون تركيبها مسامي مدي كافي لتقبل الانزيمات مثل كاربوكسي ببتيديز A الانزيمات المخثرة للحليب لها القدرة لاختراق الحبيبة ومهاجمة كابا كيزين في الموقع الذي فيه، فالحليب يمكن ان يتخثر بواسطة الانزيمات المثبطة الذي لها القدرة لتحليل كابا كيزين عند السطح للحبيبة فالكيزين يكون مهم لقابلية ثبات الحبيبات، هناك فروقات قليلة بين كمية كابا كيزين المتكونه بواسطة المستحضرات الانزيمية الذائبة والمثبطة وهذا ما يدل بان كابا كيزين يقع على سطح الحبيبة وهناك كميات من الكيزين غير الحبيبي في المحلول ملصل الحليب الا ان كميته تكون قليلة وخاصة بدرجة الحرارة فوق 30 م قابلية ثبات الحبيبة بتأثر جزئيا بواسطة وجود شحنات سالبة على السطح الذي يعطي طاقة زيتا تقدر بين 10 و 20 ملي فولت فان الكلايكوماكروببتيد يحمل جزء من الشحنات السالبة والذي تكون محبة للماء ويتفاعل بسرعة مع المذيب ليعطي طبقة محدودة حول الحبيبة، معاملة الحبيبة بالمنفحة يقلل من طاقة زيتا حوالي 5-7 ملي فولت مما يجعل سطح الحبيبة محب للدهن بسبب باراكابا كيزين وهذه التغيرات تسبب تغير في توازن قوى التجاذب والتنافر بين الحبيبات مما يجعل التخثر ممكن ويمكن السيطرة عليه بواسطة توزيع طاقة التداخل وهي تداخلات فان در فال، انخفاض طاقة الحمل بسبب انخفاض طاقة زيتا فالتداخلات للمواد المحبة للدهن تسبب

تغير في الطاقة الحرة الذي تؤثر على التفاعل مما تجعل القوى الذاتية هي المحبة للدهن لا تفاعلات تعتمد على درجة الحرارة مما قيل الى التفكك بدرجة الحرارة المنخفضة لذلك يجب ان تؤخذ بنظر الاعتبار العوامل المسببه لتغير شحنة الحبيبة الذي له تأثير على تجمع الحبيبات في حبيبة الكيزين الطبيعية، ترتبط ايونات الكالسيوم الى الفوسفات او الى الكيزين مما تلعب دوراً مهماً في معرفة الشحنة على الحبيبة لان سرعة التجمع لها علاقة مباشرة للشحنة على معقد الكالسيوم الايوني - الفا اس - 1 - كيزين وبيتا كيزين الذي لها القابلية للارتباط مع عدد من ايونات الكالسيوم وهذا الارتباط يعتمد على درجة الحرارة، فأن التباين بين وقت تخثر الحليب مع درجة حرارة الحليب الذي له تأثير على التغيرات في ارتباط ايونات الكالسيوم الى الكيزين وكذلك امكانية التغيرات في محتوى فوسفات الكالسيوم للحبيبات، خلال المرحلة الاولى من تفاعلات التخثر تقل لزوجة الحليب قبل ارتفاعها ثانية الى القيمة الاصلية بسبب تجمع الحبيبات ونفس الملاحظات اجريت على تعكير الحليب الذي يبين انخفاض قليل خلال المرحلة الانزيمية من التفاعل كما يقلل معامل انتشار الحبيبة لأن خلال المراحل الاولى من التنفيخ، هناك قليل من التجمع للحبيبات وهذه التغيرات في الصفات الفيزيائية يجب ان تمثل بعض التغيرات لتركيب الحبيبة والتأثير على التعكير بسبب تغيرات الوزن الجزيئي لأن الماكروبيتيدات المتحررة متركز حوالي ثلث الوزن الجزيئي لكابا كيزين الاصلية، فان كايا كيزين مثل 10-15% من وزن الكيزين الكلي، فان انخفاض الوزن الجزيئي من 3-4% من الحبيبة مما يجعل التغيرات في اللزوجة ومعامل الانكسار اقل كما ان ازالة الكلايكوماكروبيتيد يكون مصاحب بواسطة تغير في نصف قطر الحبيبة بالاضافة الى تغير في وزنها الجزيئي، ازالة الشعيرات الصغيرة لكابا كيزين يخفض نصف القطر للحبيبة مما يطرأ على الحبيبة تغيرات في شكلها والمرحلة الاولى من التفاعلات الانزيمية تسبب تغيرات في اوجة الحبيبة مما تجعل الحبيبات حساسة الى التخثر حيث ان الحبيبات تكون مولفة من عدد كبير من الحبيبات الفرعية الذي تحتوي عدد من جزيئات كابا كيزين وهي مهمة في التحليل المائي للبروتين حتى ولو ان نسبة قليلة من كابا كيزين تشقق بواسطة الانزيم ويحصل تخثر الحليب ويمكن السيطرة على مدى نشاط الانزيم على الحليب ودراسة التجمع الحاصل للكيزينات وقد وجد ان حوالي 80% من كابا كيزين يتحطم وسرعة تجمع كابا كيزين تكون قليلة جداً لأن اكثر من 80% من كابا كيزين يتحلل مائياً، فأن طاقة التجمع للحبيبات تزول بسرعة وتصل اقصاها عندما كل كابا كيزين يتحطم، فأن هناك قيمة حرجة من كابا كيزين المتحطمة تحتها الحبيبات لا تتجمع والتجمع لا يحدث بواسطة 60% من وقت التخثر ما لم يتحلل 80% من كابا كيزين والوصف العام لتفاعل التنفيخ يتضمن مرحلتين الاولى يحصل فيها تحويل انزيمي لكابا كيزين بدون أي تجمع

للحبيبات والمرحلة الثانية يحصل فيها تجمع الحبيبات والذي يحفز بواسطة تحليل كابتا كيزين بواسطة الانزيم، ويحصل تخثر الحليب بواسطة مهاجمة البروتين الحامضي الا انه يمكن قياس وقت التخثر والذي يتضمن المرحلة الانزيمية فان كابتا كيزين يكون خثرة عندما يعامل مع المنفعة ونتيجة تجمع باراكابتا كيزين يؤدي الى تكوين الخثرة الذي يحصل بعد تكوين باراكابتا كيزين فالتحليل المائي لكابتا كيزين لا يتأثر بالكيزينات الاخرى ولكن وجودها يسبب تحويل سلوكية التجمع ففي غياب الكالسيوم الايوني فان باراكابتا كيزين يتجمع مع الفا - اس 1- كيزين فلا يحصل ترسيب وقد وجد بأن الفا - اس كيزين وبيتا - كيزين بتراكيز منخفضة يعجل من تطوير التعكير بعد التنفيح الا ان زيادة نسبة الفا - اس \ كابتا او بيتا كابتا حوالي 0,25 فان التأثير المطبوع بواسطة الكيويونات الاخرى على تجمع باراكابتا - كيزين تكون اساسية تجمع حبيبات الكيزين والذي تعتمد على ظروف المحلول، انخفاض الاس الهيدروجيني من 6,3-6,8 يعجل التفاعل بواسطة العامل 2، درجة الحرارة تسبب زيادة في التفاعل اضعاف بين درجات حرارية 31 و 40 م حيث ان تأثير الحرارة يكون معقد، انخفاض درجة الحرارة يعتمد على التجمع وان التجمع يبدأ من بداية التفاعلات الانزيمية في غياب الكالسيوم الايوني، لذلك فان حبيبة الكيزين تعتمد على تركيز ايون الكالسيوم، الاجناس الايونية والايونات المتعددة لها تأثير على تفاعل التجمع بالاضافة الى التفاعلات الانزيمية اللايزوزيم يساعد في التخثر بسبب تحليل الكربوهيدرات من كابتا كيزين، الايونات السالبة المتعددة ترتبط الى حبيبة الكيزين مما تزيد الترسيب ويزداد التخثر بواسطة المواد المضافة لأنها لها تأثير على وقت تخثر الحليب الذي يعتمد على كيفية المواد المضافة الممدصة على سطح الحبيبات وهو تأثير قوي للمواد التي تحمل شحنات موجبة ومواد محبة للدهن فان زيادة التخثر اما يزيد تعادل الشحنات او يزيد المجمع المحبة للدهن بسبب ارتباط المواد المضافة، ومن المظهر المرئي للخثرة في الحليب المعامل بالانزيم يمكن معرفة سرعة تفاعلات التخثر حيث ان مظهر الخثرة الناتجة عن اثنان من التفاعلات المنفصلة مثل مهاجمة الانزيم لكابتا كيزين ثم تجمع الحبيبات الذي تبدأ من نقطة غير معروفة من التفاعلات الانزيمية وقت التخثر يتناسب عكسيا الى تركيز الانزيم فالمرحلة الانزيمية تعرف بانها كمية كابتا كيزين المنشقة اللازمة لتجمع الحبيبات ونتيجة تخثر الحليب يحصل تكوين وحدات حبيبية من باراكابتا كيزين حيث يحصل نضوح الشرش ومن ثم تحليل الكيزينات بواسطة الانزيمات حيث يحصل اعادة ترتيب تركيب الخثرة مما يحصل تقلص مع نضوح الشرش من داخلها.

### التغيرات في تركيب حبيبة الكيزين

هناك زيادة في حجم حبيبة الكيزين بعد المعاملة الحرارية الذي تكون أكثر من البسترة حيث أن تلك الزيادة لها علاقة أما إلى دنترية بروتينات الشرش وتجمعها مع حبيبة الكيزين أو التحويل في موقع فوسفات الكالسيوم، حجم حبيبة الكيزين يزداد مع زيادة الحرارة لأن الوقت ودرجة الحرارة من العوامل الرئيسية في زيادة الحجم كما يتأثر حجم الحبيبة بواسطة الأس الهيدروجيني للحليب بينما الخزن يسبب تغيرات في التركيب إلا أنه وجد بان الزيادة في حجم الجزيئات الكبيرة خلال التسخين يصاحب زيادة كبيرة في عدد الجزيئات الصغيرة جدا وقد وجد أن تسخين الحليب بغياب بروتينات الشرش يزيد الكيزين الذائب مما يجعل الكيزين الموجود مع البروتينات الذائبة في الحليب المسخن، فأن كمية الكيزين لذائب تزداد مع زيادة وقت ودرجة حرارة التسخين للحليب الخالي من بروتينات الشرش.

### ارتباط الكيزينات مع حبيبة الكيزين

1. ارتباط ألفا - أس - 1 - كيزين: يحدث في سلسلة من العمليات، ففي درجة حرارة 20م واس هيدروجيني يكون أقصى ما يمكن من الارتباط للآلفا-أس-1 - كيزين بالحبيبات عندما تكون القوة الأيونية 0,2 % إلا إن زيادة أو انخفاض القوة الأيونية ناتجة عن اختزال في الارتباط حيث يزداد حجم الجزيئة مع القوة الأيونية بالرغم من التداخلات الجزيئية الذي تعطي أقل حجم، فأن السلوك الشاذ يعزى إلى تسلسل الأحماض الأمينية للآلفا -أس-1 - كيزين مع مجاميع من 13 شحنة موجبة في الطرف من السلسلة حيث أن الجزء المترسب مع زيادة الشحنات السالبة الذي تكون ناتجة عن عدم زيادة التجاذب الكهربائي بين أجزاء الشحنات المتعاكسة للجزيئة مما يعطي تركيب متراص أكثر مع انخفاض القوة الأيونية وفي قوة أيونية منخفضة فأن الارتباط يكون منخفض بسبب التنافر الكهربائي بين الجزيئات المشحونة بشحنات سالبة وفي قيم متوسطة من القوة الأيونية فأن التنافر يصبح أقل أو التجاذب الكهربائي يحدث بين الطرف الموجب من الجزيئة الواحدة بينما سالب للطرف الآخر وزيادة القوة الأيونية سيضعف التداخلات ويقلل الارتباط.

2. ارتباط بيتا - كيزين: يكون الارتباط مميز بواسطة درجات الحرارة ففي درجة 4م فأن توجد الجزيئة الأحادية فقط إلا أنه بدرجة 8-9 م فأن يصاحب الارتباط سلوك غير مثالي حيث يكون التركيب الأولي مع مجموعة من الشحنات السالبة حوالي 20 في أول

50 حامض أميني والجزء الباقي من السلسلة يملك صفة محبة للدهن، فإن تأثير القوة الايونية ودرجة الحرارة في التركيز الحرج، فإن بيتا - كيزين يكون اقل ارتباط مع زيادة درجة الحرارة والقوة الايونية.

3. ارتباط كاي - كيزين: يتأثر بواسطة تجمع كاي - كيزين بسبب روابط الكبريتيد الثنائية العشوائية ثم وجود الجزيئة مع محتوى مختلف من الكربوهيدرات، فإن كاي - كيزين يرتبط بنفس طريقة بيتا - كيزين وفي تركيز منخفض، فإن تركيز الحبيبة الحرج يقل مع زيادة القوة الايونية ودرجة البلمرة تكون حوالي 30 وتعتمد على القوة الايونية ومن ملاحظة تسلسل الأحماض الأمينية للكاي - كيزين، فإن الطرف الحامضي للأحماض الأمينية لغاية 65 تكون ذو شحنة سالبة وقطبية بينما الجزء الأميني يكون ذات شحنات موجبة ضعيفة وقطبية، القوى الكهربائية قليلة بسبب شحنه المنخفضة ولا يمكن أن تكون مسؤولة عن النمو المحدد للجزيئة، فإن حجم الحبيبة يكون محدود بواسطة بعض المتطلبات أو بسبب التنافر للجزء من الطرف الحامضي لكاي - كيزين.

4. التداخلات بين ألفا - أس-1 - كيزين وكاي - كيزين: وهي تداخلات تلعب دوراً مهماً في حبيبة الكيزين وهي تختلف من طريقة لآخرى وتقدر القيم من 1:4 أو 1:1، فإن تكوين المعقدات مع وزن جزيئي 400000 حيث أن آخرين وجدوا 420000 وكلاهما استنتج بأن تكوين المعقد يسبب ارتباط كاي - كيزين ذو جزيئات عديدة مع وحدات فرعية أخرى فإن الكالسيوم يلعب دوراً مهماً في الارتباط فان التداخل بين ألفا - أس-1 - كيزين وبيتا - كيزين قد يحصل حيث وجد تكوين معقد ذو وزن جزيئي يتراوح بين 225000 إلى 270000 حيث يزداد مع زيادة التركيز، فإن خليط الكيزينات الأربعة يؤدي إلى تكوين جزيئات تختلف عن بعضها البعض الآخر بسبب الارتباط للمكونات الغروية حيث أن في أس هيدروجيني 7,1 فإن جزيئات ألفا - أس-1 - كيزين وكاي - كيزين تكون معقد يملك قطر 12 نانومتر مقارنة إلى 17 نانومتر ففي حالة الجزيئات المتعددة من كاي - كيزين واضح من ذلك بأن الكيزينات لا يحصل لها ارتباط فقط بل تكون معقدات مع بعضها البعض الآخر وان الروابط المحبة للدهن تلعب دوراً مهماً في قوى الارتباط الذاتي لآلفا - أس-1 - كيزين أو بيتا - كيزين وكذلك التداخل بين ألفا - أس-1 - كيزين وكاي - كيزين، فالقوى الأخرى تكون مهمة إلا انه في حالة ألفا - أس-1 - كيزين فان التجاذب الكهربائي يعزى إلى الارتباط وكذلك ارتباط كاي - كيزين الذي لا يعزى إلى القوى المحبة للدهن فقط.



## تأثير مرض التهاب الضرع على حبيبة الكيزين

ان الاصابة بمرض التهاب الضرع ناتج عن تغير في الموازنة بين الكيزين الحبيبي والذائب حيث يحصل ارتفاع الكيزين الحبيبي الى 95% من الكيزين الكلي من الاعتيادي الا ان الحليب المصاب يملك كيزين حبيبي اقل من 46% من الكيزين الكلي حيث تقل نسبة الكيزين الحبيبي الى الذائب من 0,9-0,16% فأن التغيرات في الاس الهيدروجيني والكالسيوم غير كاية لتوزيع الكيزينات الحبيبية والذائبة في الحليب المصاب.

## تطبيقات الكيزينات

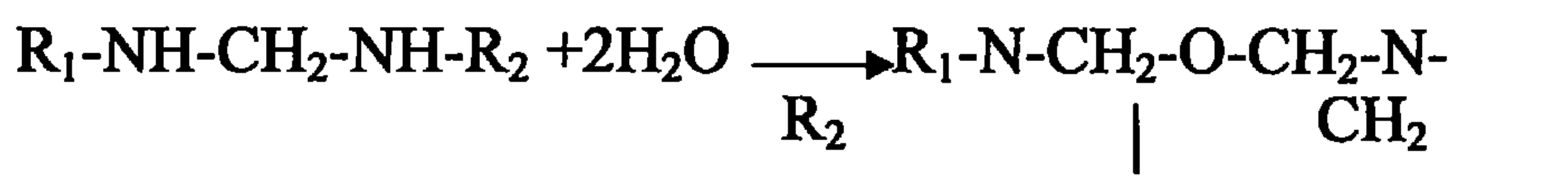
تستعمل الكيزينات لاغراض صناعية وفي الاغذية ويمكن توضيح استعمالات بروتينات الحليب في المنتجات الغذائية.

1. المعجنات: يستعمل الكيزين والكيزينات والترسيبات المشاركة co-precipitates في الخبز والبسكت وصناعة الكيك والكحك والذي لها تأثير على القيمة الغذائية والصفات الحسية وصفة الاستحلاب والنسجة والحجم والانتاج بينما تستعمل بروتينات الشرش في صناعة الخبز والكيك وهي مهمة في الصفات التغذوية والاستحلاب وبديل البيض.
2. منتجات الالبان: تستعمل الكيزينات والكيزين في صناعة والجبن التقليدي الذي يتكون من زيت نباتي، كيزين، كيزينات، املاح وماء ولها تأثير على ارتباط الماء والدهن وزيادة النسجة وصفة الانصهار كما تستعمل في قشقة القهوة المكونه من دهن نباتي، كربوهيدرات، كيزينات الصوديوم ومثبتات ومستحلبات ولها تأثير على المستحلبات والمبيضات والقوام، النسجة تحفز المقاومة للتريش والصفات الحسية كما تستعمل في منتجات الالبان المتخمرة مثل اليوغارت وتأثيرها يزيد من تكوين الهلام وتقلل من نضوح الشرش كما تستعمل في مشروبات الحليب والحليب التقليدي ودعم الحليب السائل ولها تأثير على القيمة الغذائية والمستحلبات وصفات تكوين الرغوة كما تستعمل ايضا في الحليب المجفف عالي الدهن والقشقة المخفوقة وشبيه الزبد والمستحلبات وزيادة النسجة والصفات الحسية كما تستعمل بروتينات الشرش في صناعة اليوغارت والجبن مثل ريكوتا وخرج ولها تأثير على الانتاج والقيمة الغذائية وماسك الخثرة والنسجة كما تستعمل بروتينات الشرش في صناعة القشقة وشبيهاته كما يؤثر على المستحلب وتكوين الهلام والصفات الحسية.

3. المهروبات اللبنية: تستعمل الكيزينات والكيزين والترسيبات المشاركة في صناعة حليب الشيكولاته ومشروب fizzy والذي لها تأثير على المستحلب والخفق وتكوين الرغوة كما تستعمل في صناعة منتجات البان لها تأثير على صفة الاستحلاب وكما تستعمل في صناعة النبيذ والبيرة الصناعية ولها تأثير على إزالة الدقائق وتقليل اللون كما تستعمل في صناعة المهروبات الطرية وعصير الفواكه ومشروب البرتقال المجمد ولها تأثير على الصفات التغذوية كما تستعمل في صناعة المهروبات الطرية ولها تأثير على اللزوجة وقابلية ثبات الغروي.
4. المنتجات المجمدة: تستعمل الكيزينات والكيزين والترسيبات المشاركة في صناعة الايس كريم والمثلجات المجمدة ولها تأثير على صفات الخفق والقوام والنسجة كما تستعمل في صناعة العصائر المجمدة.

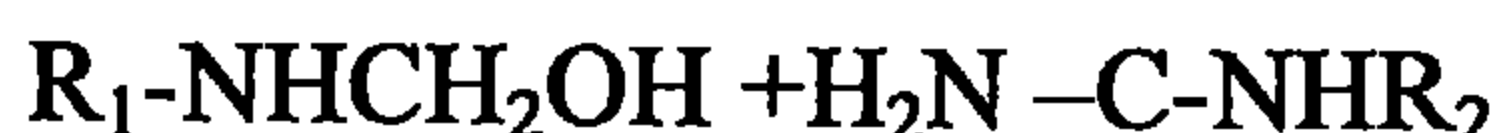
### تفاعلات الكيزينات

1. تفاعل الكيزين مع الفورمالديهايد: يتفاعل الفورمالديهايد مع الكيزين في عدد من المجاميع الوظيفية للحمض الأمينية في البروتينات مثل مجموعة الكربوكسيل، المجموعة الأمينية، الاندول، الاميدازول، سلفاهيدريل، كبريتيد ثنائي، فينول، هيدروكسيل لتكوين مشتقات الفورمالديهايد الذي يؤدي الى تغير في بعض الصفات الفيزيوكيميائية للكيزين مثل زيادة قابلية الثبات الحراري والذي يؤدي الى تصلب الكيزين خلال اختبار الدهن بطريقة كيربر مما يعطي قيمة منخفضة للدهن ويمكن ازالة الفورمالديهايد من الكيزين بواسطة التقطير البخاري حيث يحصل ارتباط الفورمالديهايد مع الكيزين بواسطة الربط العرضي للفورمالديهايد لتكوين مركبات حلقة كما يتفاعل مع الحامض الأميني اللايسين عن طريق المجاميع الأمينية لتكوين مركب حلقي بواسطة رابطة مثيلين وتحت الظروف الحامضية يحصل ارتباط المجاميع الأمينية والامايد عن طريق مجاميع مثيلين بواسطة مجموعة مثيلين بين تلك المجاميع



والمجاميع الفعالة على مجاميع الفينول والاندول الحلقية للبروتينات فالتأثير المتصلب ليست نتيجة التفاعلات الأولية بل بسبب التفاعلات الثانوية الذي تكون مجاميع

كحولية  $\text{CH}_2\text{OH}$ - بواسطة الربط العرضي مثل مجاميع كوانيديل، الامايد الاولى والامينية.



2. التفاعلات اللونية: خزن الحليب المركز والمجفف لفترة طويلة من الزمن تؤدي الى تكوين اللون البني او الاسمر وخاصة في الحليب المجفف مرتفع الرطوبة وكذلك يعطي طعم غير مرغوب. فان تلك المنتجات غذائية مناسبة للاستهلاك البشري وهذا اللون الاسمر بسبب تفاعلات ميلارد أي بين المجاميع الامينية للحامض الاميني اللايسين في كيزين الحليب والمجموعة الالديهايدية في اللاكتوز التكوين معقد كيزين - لاكتوز حيث يعجل التفاعل اللوني بواسطة زيادة درجة الحرارة والاس الهيدروجيني ومحتوى الرطوبة في البروتينات أي الرطوبة النسبية الذي يعرض او يخزن فيها الحليب حيث تعطي اللون الاسمر وانخفاض قابلية انتشار البروتينات في الماء ومن منتجات اللون الاسمر هو مالتول، 5- هيدروكسي مثيل -2- فارفورال الديهايد، فارفورال كحولي وهذه التفاعلات لها علاقة بالتغذية والناحية الاقتصادية لانها تخفض استهلاك المنتجات بسبب ضعف قابلية الاستساغة والصفات الفيزيائية المظهرية للحليب المجفف ثم فقد في القيمة الغذائية من تحطيم الاحماض الامينية الاساسية والفيتامينات وفقد القيمة الغذائية وقابلية الهضم للبروتين كما تنتج مركبات سامة ومثبطة للهضم والتمثيل.

3. التفاعل مع مركبات الهالوجين: يكون الكيزين تحت بعض الظروف يتص الهالوجينات وتحت بعض الظروف الاخرى مع جزء من الهالوجين كيميائيا.

## فصل وتقسيم الكيزينات

يمكن فصل الكيزينات الفردية في المختبر بواسطة الحديد من الطرق على اساس الفروقات في قابلية الذوبان في محاليل اليوريا في اس هيدروجيني 4,6 بواسطة ترسيب منتخبة مع كلوريد الكالسيوم أو بواسطة اشكال مختلفة من الكروماتوكرافيا وخاصة التبادل الايوني او كروماتوكرافيا السائل للحالة الانجاز العالي للحالة العكسية ويمكن تطوير تقنيات لعزل وتقسيم الكيزينات على نطاق تجاري لتطبيقات خاصة مثل بيتا كيزين الذي يملك نشاط سطحي مرتفع جدا والذي يستعمل كمستحلب أو عامل تكوين الرغوة ويحتوي حليب الام بيتا وكابا كيزينات الا انه يحتوي محتوى منخفض جدا من الفا - اس - 1 - كيزين كما كابا كيزين المسؤول عن قابلية ثبات حبيبات الكيزين يمكن الاستفادة منه كمادة مضافة في بعض منتجات الالبان وتحتوي كل بروتينات الحليب الاساسية صفات حيوية عند يتم تحريرها من البروتين بواسطة الانزيمات المحللة للبروتين وابسط مثال لها هو تحضير الببتيدات الفعالة حيويًا مثل بيتا كيزينومورفينات فالطبيعة غير المتجانسة للكيزين وتسلسل فصل مكوناته الى مناطق مميزة تستعمل كوسيلة لفصل وعزل اقسام الكيزينات، فإن هناك عدد من الطرق المستعملة لفصل الكيزينات اعتمادا على الصفات الاساسية لاقسام الكيزينات ومن الطرق هي تقسيم المكونات بنسبة على اساس صفاتها مثل قابلية الذوبان في المذيبات المختلفة أو استعمال اليوريا وهناك طرق لفصل مكونات الكيزين الحاوية نسبة منخفضة من الفسفور هي استخلاص الكيزين مع 5% ايثانول ساخن او تقسيم الكيزينات بواسطة تنظيم الاس هيدروجيني لمحلول كيزينات الصوديوم من 3 - 4 مع حامض الهيدروكلوريك وفيما يلي الطرق:

1. الطرق التقليدية لفصل الكيزين: يستعمل الكيزين الكلي لفصل الكيزينات الغروية الذي يحضر بواسطة طرق مختلفة مثل الترسيب بواسطة تجميع الحليب الفرز الى اس هيدروجيني 4,6 بدرجة 20م مع حامض الهيدروكلوريك او الحصول عليه بواسطة ترسيب الحبيبات بالطرد المركزي بسرعة 45000 ج بدرجة 37م لمدة 90 دقيقة ثم تنظيم الحليب الفرز الى 0,07 مولار كلوريد الكالسيوم في اس هيدروجيني من 6,6 - 6,8، التقسيم العام للكيزين الكلي الذي يذوب في 0,25 مولار كالسيوم ايوني في اس هيدروجيني 7 وبدرجة 37م ثم غير ذائب حيث ان الاقسام غير الحساسة للكالسيوم تكون حبيبات مع ثبات الاقسام الحساسة للكالسيوم بتركيز ايون الكالسيوم، فإن تلك الاقسام تكون غير حساسة فإن الاقسام الحساسة للكالسيوم يرمز لها S الذي تحتوي

نسبة عالية من كابتا - كيزين الذي تعرف بالغرويات الخاصة لثبات الحبيبة بالاضافة الى بيتا - كيزين وملتا كيزين  $\lambda$ -casein وهي خليط من البروتينات الذي تكون ناتجة عن عمليات التصنيع او التحليل المائي للبروتينين فالاقسام الحساسة للكالسيوم تتضمن الفا-اس-1- كيزين والفا-اس-2- كيزين وبيتا - كيزين بسبب قوة ارتباط او تداخل الكيزينات، يجب وجود عوامل لها القابلية للتفكك لكي يسهل تقسيمها الى البروتينات الغروية مثل اليوريا حيث تقسم الكيزينات في اس هيدروجيني 6,6 مولار يوريا الى الفا - كيزين وهو خليط من الفا-اس - كيزين وكابتا - كيزين وملتا - كيزين ثم بيتا - كيزين وكاما - كيزين ثم يخفف المحلول الى 4,6 يوريا الذي يرسب الفا- كيزين ثم يتم خفض الكيزين الى 1,7 مولار في اس هيدروجيني 4,7 لترسيب بيتا- كيزين واخيرا ترسيب كابتا - كيزين بواسطة اضافة كبريتات الامونيوم لتقسيم معقد الفا- كيزين ويستعمل اما الفا- كيزين كلي او كيزين كلي كمصدر له ثم الذوبان في اليوريا الحاوية حوامض قوية، فان كابتا - كيزين يحصل عليه من ترسيب الكيزينات الاخرى من محاليل اليوريا المركزة بواسطة التنظيم الى 12% ثلاثي كلورو حامض الخليك او اس هيدروجيني من 1,3-1,5 مع حامض الكبريتيك، اقسام الكيزين الاخرى مشتقة من هذه الطرق وهي الفا - كيزين الذي يحصل عليه كراسب ويمكن ان يكون متجانس عندما الفا - كيزين الكلي كمصدر له بينما ملتا - كيزين يحصل عليه بواسطة تحويل قليل في طريقة ثلاثي كلورو حامض الخليك وعندما الكيزين الكلي يكون مستعمل في طرق الفصل، فان الفا-اس-صفر او الفا-اس-1- كيزين يحصل عليها بشكل نقي نسبيا من تقسيم البروتينات الحساسة للكالسيوم بواسطة عدم الذوبان في 6,6 مولار يوريا ثم تنظيم الاس هيدروجيني الى 4,5 مولار وترسيب البروتينات المرغوبة بواسطة تخفيف المحلول الى 3,3 مولار، قابلية الذوبان المختلفة في الايثانول تستعمل كوسيلة لتقسيم الكيزينات لأن الاشكال النقية من كابتا - كيزين يحصل عليها بواسطة الترسيب من 5% ايثانول في اس هيدروجيني 2,7 مع خلاص الامونيا.

2. التقسيم بواسطة قابلية الذوبان في الماء: طريقة وارنر عام 1944 الذي فيها الكيزين الحامضي يذاب في هيدروكسيد الصوديوم يعطي 1% محلول مع الاس هيدروجيني 6,5 ثم ينظم الاس هيدروجيني للمحلول الى 3,5 مع حامض الهيدروكلوريك المخفف ويبرد الى 2م ثم يخفف الى تركيز بروتيني بين 0,25% ويضاف له 0,01ع هيدروكسيد الصوديوم حتى اس هيدروجيني 4,2ع ويحصل تكوين راسب في تلك المرحلة ثم يضاف هيدروكسيد الصوديوم حتى يتكون راسب صافي يحصل عليه بواسطة الطرد المركزي

غالباً ما يحدث في اس هيدروجيني 4,4 ثم يذاب الراسب ثم تعاد العملية 6 مرات للحصول على بروتين هو الفا - كيزين.

3. طريقة الكحول: طريقة هب وآخرون عام 1952 الذي فيها الكيزين الحامض يذاب في محلول قلوي ثم إضافة الكحول وخلات الامونيوم لجعل التركيز النهائي 0,2، 0,5 مولات على التوالي حيث ينظم الاس الهيدروجيني للمحلول الكيزيني الى 6,5 بواسطة إضافة 1ع من حامض الخليك في 50% كحول وعند إضافة ثلث كمية الكيزين للحصول على الجزء A وعند تحليل هذا الجزء يعطي 92% من الفا - كيزين و 8% من بيتا - كيزين، الراشح من هذا الجزء ينظم الى اس هيدروجيني 5,7 مع إضافة حامض الخليك في 50% كحول حيث يظهر راسب هو الجزء B الذي يتألف من 5\2 الكيزين الكلي المولف من 80% من بيتا - كيزين و 20% من كابتا - كيزين، البروتين في الراشح يترسب بواسطة التبريد الى 2م او يخفف مع حجم مساوي من الماء بدرجة حرارة الغرفة يعرف الجزء C هذا الراسب يحتوي كمية متساوية من الفا - كيزين وبيتا - كيزين وحوالي 10% من كابتا - كيزين.

4. طريقة اليوريا: وهذه الطريقة يطلق عليها طريقة هب وآخرون 1952، يذاب الكيزين الجاف او الرطب في 6,6 مولات يوريا للحصول على الاقسام بواسطة الانخفاض التدريجي لتركيز اليوريا مع إضافة ماء ففي تركيز 6,6 مولات يوريا فان الكيزين الكلي يكون ذائب كلياً عند الانخفاض لتركيز اليوريا الى نقطة التعادل الكهربائي للكيزين بواسطة إضافة الماء، فان الفا - كيزين يترسب ويكون غير ذائب في تلك التركيز من اليوريا، الفا كيزين يكون مترسب من الراشح الحاوي بروتينات ذائبة في تركيز 4,6 مولات يوريا هو بيتا - كيزين ثم الانخفاض في تركيز اليوريا الى 1,7 مولات مع الماء، فان الفا كيزين غير الذائب في هذا التركيز من اليوريا يظهر بشكل راسب، يترسب بيتا - كيزين من الفا - كيزين بواسطة كبريتات الامونيوم الى تركيز 1,6 مولات ويمكن تنقية الفا وبيتا - كيزين بواسطة إعادة الترسيب للجزء الخام في نفس تركيز اليوريا.

5. طريقة كلوريد الكالسيوم: وهي طريقة تستعمل لفصل اجزاء الكيزين باستعمال تركيز زائد من كلوريد الكالسيوم في المحلول حيث اجريت تحورات للطريقة بواسطة استعمال سترات بدلا من او كزالات لازالة الكالسيوم.

## التحلل المائي للكيزين

1. التحلل الحامضي: تحرير الفيروسين او التربتوفين او السستين او الارجنين من الكيزين بواسطة التحلل المائي للبروتين في اوتوكلاف لمدة 30-45 دقيقة تحت ضغط 6,7 كغم ضغط كما ان التحلل المائي محلول 50% من معلق الكيزين في الماء بوجود ثاني اوكسيد الكربون في 50-60 ضغط جوي حيث لوحظ زيادة في قابلية الذوبان للكيزين مع ارتفاع درجة الحرارة وهي من 150-160 م لمدة 3 ساعات بدرجة 100-120 م فانه يسبب تحلل 23% من الكيزين وبدرجة 150-160 م يحصل تحلل 38%، ترسيب البروتينات بواسطة حامض الخليك ثلاثي الكلور يقل مع زيادة الحامض، فقد في التربتوفين يترسب عندما يسخن لمدة 4 ساعات بدرجة 100 م كما يحصل تحطيم الاحماض الامينية في البروتينات بواسطة اوتوكلاف 50% من اللايسين مع تحطيم الهستيدين، الكيزين المتحلل حامضيا يستعمل كوسيلة للتقدير الميكروبي للتربتوفين والمثيونين بعد المعاملة مع بيروكسيد الهيدروجين حيث ان الكيزين المتحلل قلويا يستعمل في تقدير الارجنين والسستين.

2. التحلل الانزيمي: يحصل ظهور ببتونات وببتيدات بواسطة التحلل المائي، فأن 70% من الكيزين يتحلل انزيميا بواسطة بعض الانزيمات المحللة للبروتين مثل الببسين والبابين والتربسين وهذه الانزيمات تنتج 31 ، 64 و 95% ببتونات على التوالي، الصفات الكيميائية للمنتجات مثل المنتجات ببتيدية وهي 84% هي ايكاببتيدات، 14% ببتيدات رباعية، 2% احماض امينية حرة ومنتجات البابين الذي تحتوي 68% ايكاببتيدات و 29% ببتيدات خماسية و 3% احماض امينية حرة ومنتجات التربسين تحتوي 6% ببتيدات خماسية و 33% ببتيدات رباعية و 13% ببتيدات ثلاثية و 43% ببتيدات ثنائية و 5% احماض امينية حرة.

## تأثير المنفحة على الكيزينات

عمل الرنين على الحليب ناتج عن خثرة بسبب التغيرات الرئيسية الذي تحدث عندما يعامل الحليب بالمنفحة لتكوين خثرة مرئية ولا يحصل تغير كلي في تركيب الحليب لان الخثرة المتكونه بواسطة اقسام الكيزين للحليب والدهن يكن ذوبانها باضافة محلول قلوي، الوظيفة الفسيولوجية الرئيسية للرنين هي هضم الحليب في البيئة الحامضية من معدة العجول الرضيعة ويمكن انجاز تلك الوظيفة بواسطة الببسين حيث يزداد نشاط الرنين في الاس الهيدروجيني الحليب الاعتيادي بالرنين الذي يكون مبني على اساس تحويل الكيزين

الطبيعي الى شكل جديد يعرف بارا-كيزين الذي يتكثف بوجود ايون الكالسيوم ويحدث تخثر الحليب في مرحلتين منفصله هما المرحلة الاولى الذي فيها الانزيم في اس هيدروجيني من 3-6 يهاجم كابا-كيزين ثم تحطيم قابلية لثبات الكيزينات الاخرى والمرحله اللانزيمية او الثانوية الذي فيها يحصل تجمع حبيبات الكيزين بوجود ايونات الكالسيوم وتقريبا كلا الحالتين تحدث في آن واحد بالاضافة الى ذلك هناك حالة أخرى يحصل فيها تحليل تدريجي للكيزينات بعد التخثر بسبب نشاط الانزيمات المحللة للبروتين مما ينتج تحرير نتروجين غير بروتيني ذائب في 12% حامض الخليك ثلاثي الكلور حيث ان التأثير الاولي يسبب تكوين بارا-كيزين مع تحرير كلايكوماكروبتييد ذو وزن جزيئي 6000-8000 بسبب التأثير للاولي للرنين على الكيزين حيث ان كابا - كيزين يلعب دوراً مهماً في ثبات حبيبة الكيزين الذي يحطم بواسطة نشاط الرنين خلال تخثر الحليب فالوقت اللازم لتخثر كابا - كيزين الى بارا-كابا-كيزين.

### مراحل تخثر الحليب بالمنفحة

1. المرحلة الاولى: وهي ما يطلق عليها المرحلة الانزيمية الذي فيها يحصل تحطيم كابا-كيزين الذي يحمي الفا-اس-كيزين وبيتا-كيزين من الترسيب بواسطة ايونات الكالسيوم حيث ان محتوى كابا-كيزين، الفا-كيزين وبيتا-كيزين في الحليب الفرز هي 8-15% و 45-55% و 25-35% من بروتينات الحليب على التوالي حيث يفقد قابلية التثبيت بوجود المنفحة، حيث يتحرر نتروجين غير بروتيني من الكيزين بواسطة نشاط المنفحة وبصورة خاصة من كابا-كيزين الا ان تأثير المنفحة على الكيزينات الاخرى خلال التخثر يكون ثانوي حيث يبقى 23-30% من النتروجين الكلي في المحلول وعند نشاط الرنين على الكيزين الكلي فانه يحتاج الى كالسيوم ايوني لتكوين خثرة أو راسب عندما يهاجم كابا-كيزين بواسطة المنفحة مما يفقد قابلية الثبات للحبيبات وبوجود ايون الكالسيوم لأن الكيزينات الحساسة للكالسيوم مع بارا-كابا-كيزين غير الذائب تكون خثرة، فأن تشقق نتروجين غير بروتيني من كابا-كيزين يحطم قابلية الثبات مما يترك محلول يحتوي على 23% من نتروجين كابا-كيزين، بيتا-كيزين بينما كلايكوماكروبتييد يكون محب للماء ويحتوي 30% كربوهيدرات او 28-29% كربوهيدرات مولفة من 10% كلوكوز امين، 7-8% كالاكتور و 14-15% حامض السياليك والصفات المحبة للماء هي الكربوهيدرات في كلايكوماكروبتييد المسؤول عن قوة ثبات كابا-كيزين لان الكربوهيدرات تكون ذائبة بعد نشاط المنفحة



ويمكن إزالة 97% من حامض السياليك من كابتا- كيزين بدون التأثير على قابلية ثبات كابتا- كيزين مما ينتج عدد من الكربوهيدرات لها تأثير قليل على صفات ثبات كابتا- كيزين ووجوده في الكلايكوماكروبوتيد يقلل قابلية ذوبانه في 12% من حامض الخليك ثلاثي الكلور وهذا يشير بأن 1 \ 3 النتروجين غير البروتيني متحرر بواسطة الرنين يكون ذائب في 12% من الحامض وان الاحماض الامينية في 2 \ 3 الطرف الاميني من كابتا- كيزين تكون محبة للدهن بينما 1 \ 3 الطرف الحامضي يكون محب للماء حيث ان التحرير الانزيمي للماكروبوتيد من كابتا- كيزين ناتج عن تحليل الاصرة الببتيدية واماكروبوتيد المتحرر بواسطة الرنين يحتوي فوسفوسيرين وليست احماض عطرية ولا احماض امينية حاوية كبريت ولا ارجنين حيث يكون الطرف الحامضي خالي من الغالين، الانين، تربتوفين وسيرين ونتيجة نشاط الرنين على كابتا- كيزين يحصل تحويل 25% من كابتا- كيزين الى مواد ذائبة و 75% مواد غير ذائبة هي كلايكوماكروبوتيد وبارا- كابتا- كيزين على التوالي حيث يحتوي كلايكوماكروبوتيد حوالي 11% نتروجين بالاضافة الى ذلك فان الكلايكوماكروبوتيد يحتوي مئوين واحد فقط في حليب اللابقار والاعنام يظهر كحامض للطرف الاميني، فان اصرة فنيل الانين - مئوين تكون متحللة خلال عمل الرنين على كابتا- كيزين في الموقع 105 و 106 على التوالي (جدول-75).

2. المرحلة الثانوية: وهي المرحلة اللا انزيمية لتخثر الحليب والذي تتضمن تحطيم قابلية الثبات للكابتا- كيزين بواسطة الرنين وهي الذي تجعل الكيزينات الاخرى حساسة لتخثر الحليب بوجود ايون الكالسيوم ولا يحصل تخثر في غياب الكالسيوم الايوني فان بارا- كيزين يكون حساس جدا للتغيرات القليلة في الكالسيوم قريب من التركيز اللازم للتخثر حيث ان 0,3 ملي مول لكل لتر وتكون الكمية حرجة من 3-4 ملي.

جدول (75) التركيب الكيميائي للاحماض الامينية في كابتا- كيزين ونواتج تحلله.

الاحماض الامينية	كابتا - كيزين	بارا - كابتا - كيزين	كلايكوماكروبوتيد
Asp	11.0	8.2	3.3
Thr	12.1	.25	7.4
Ser	11.0	7.6	3.4
Glu	24.9	17.9	8.7
Pro	17.5	12.9	5.3
Gly	2.6	1.7	0.8
Ala	13.4	9.7	4.0
Cys	1.9	1.8	-
Val	10.2	6.5	3.9

الاحماض الامينية	كأبا - كيزين	بارا - كأبا - كيزين	كلايكوماكروبوتيد
Met	1.9	1.3	0.6
Ile	11.5	7.4	4.8
Leu	8.7	8.0	0.6
Tyr	8.8	8.8	-
Phe	4.2	4.1	0.2
Lys	9.1	7.0	2.5
His	3.0	2.9	-
Arg	5.0	5.0	0.3
Total	156.8	116.0	46.5

مول لكل لتر باي درجة حرارة، الكالسيوم اللازم للتخثر يتأثر بولسطة وجود ايونات اخرى حيث يحتاج ضعف كمية الكالسيوم من المغنيسيوم والسنترونتيوم حيث يقل وقت التخثر للحليب بالمنفحة مع زيادة تركيز كلوريد الكالسيوم، فإن حبيبات الكيزين موجودة في الحليب بشكل مرتبط مع معقد سترات - فوسفات الكالسيوم الغروية حيث تكون ثابتة تجاه ايون الكالسيوم حيث يصل تجمع حبيبات الكيزين قبل اكمال عمل الرنين مما يجعل المرحلتين متداخلة فيما بينها وهذا التركيب الخيطي قصير مرتبط بالحبيبة مما يكون الياف كبيرة ومن ثم تتجمع الذي تحجز في داخلها حبيبات الدهن وبروتينات الشرش ودور الكالسيوم هو الربط العرضي الذي يزيل ثبات الكيزينات الاخرى خلال تكوين الخثرة ونتيجة التداخلات بين بعض المجاميع الوظيفية مثل الاميدازول، الكوانيديين، الامين، فوسفات الاستر، الفوسفات الغروية والكالسيوم ويحصل تخثر الحليب مع نضوح الشرش ويتوقف خروج الشرش على تركيز الكالسيوم والحموضة ففي الحليب يساعد الغرف الطائي حول جزيئات الكيزين على عدم فقدان الماء ونتيجة تحلل كأبا - كيزين، فإن الغلاف يزول مما يفسح المجال امام خروج الماء.

3. المرحلة الثالثة: وهي مرحلة غير اساسية في تخثر الحليب بالمنفحة حيث يحصل تحلل مائي للكيزين بفعل تأثير المنفحة ونتيجة ذلك تنتج مواد ذو وزن جزيئي عالي مما يؤدي ذلك الى انتاج ببتيدات عديدة الذي يتوقف فعل الانزيم بسبب مقاومتها للتاثير على الانزيم ولم تحدد طبيعة الارتباط الحاصل بين بارا-كأبا - كيزين وكلايكوماكروبوتيد حيث يعتقد بان تكون رابطة الاستر بين فنيل الانين وكلايكوماكروبوتيد.

### العوامل المؤثرة على تخثر الحليب بالمنفحة

1. **الاس الهيدروجيني:** انخفاض الاس الهيدروجيني من 5,7-6,7، فإن الوقت اللازم لتخثر الحليب يقل ثلاثة اضعاف حيث ان تأثير الاس الهيدروجيني على الحالة الانزيمية لتخثر الحليب تكون ثانوية بالمقارنة الى تأثيره على التجمع، سرعة زيادة تماسك الخثرة تزيد مع انخفاض الاس الهيدروجيني من 6,3-6,8 وعندما يكون وقت التخثر ثابتاً، فإن العوامل المختلفة تؤثر على تكوين الخثرة وتكوين الكيزين ويحصل اختزال الوقت بسبب التحميض مع حامض الهيدروكلوريك ناتج عن تغير في نشاط الكالسيوم الايوني، التحميض المباشر بسبب اختزال فوسفات الكالسيوم الغروية وزيادة الكالسيوم الايوني عند تحميض الحليب مع حامض الستريك والكالسيوم الايوني يبقى ثابتاً، فإن تركيز فوسفات الكالسيوم الغروية تقل مع زيادة وقت التخثر وكذلك فإن فوسفات الكالسيوم الغروية عامل مهم في التأثير على وقت التخثر.
2. **تركيز المادة الذي يعمل عليها الانزيم:** وقت تخثر الحليب يبقى ثابت عندما يزداد تركيز الحليب بواسطة الترشيح الا ان كمية الكيزين لا تندمج مع الخثرة ومع زيادة الوقت اللازم للتخثر 110% من الكيزين في الحليب غير المركز الذي لا يندمج الى الخثرة في وقت التخثر حيث ان 50% يكون غير مندمج في الحليب المركز لان سلوك الكيزينات الذائبة يمكن ان يقدر الصفا النهائية للخثرة ونسبة الكيزين الذي يكون الخثرة النهائية الذي يقل مع زيادة وقت التخثر.
3. **تاريخ درجة الحرارة:** تبريد الحليب الخام وحجزة بدرجة حرارة منخفضة تزيد وقت تخثر الحليب بالمنفحة بدرجة 20-30 م وتأثير درجة الحرارة من صفر الى 60م على قابلية التخثر للحليب بواسطة المنفحة تكون عكسية، فإن تسخين الحليب يسبب نقل في الفوسفات والكالسيوم الذائبة الى معقد كيزينات فوسفات الكالسيوم الغروية مما يزيد من حساسية كايا- كيزين الى ايون الكالسيوم المسؤول عن انخفاض وقت تخثر الحليب فالاختزال في درجة الحرارة يسبب تأثير عكسي مما يحول الكالسيوم والفوسفات من حالة غروية الى ايونية فإن تفكك فوسفات الكالسيوم مما تقلل من حساسية بارا- كيزينات الى الترسيب بواسطة ايونات الكالسيوم وزيادة وقت تخثر الحليب له علاقة عكسية الى نسبة الفوسفات الغروية الى الذائبة ومحتوى الكالسيوم الكلي للحليب اضافة كلوريد الكالسيوم بقلل من حساسية الحليب للتأثر بالتبريد والتعتيق.
4. **درجة الحرارة:** انخفاض درجة الحرارة بواسطة 10م تقلل من الحالة الانزيمية بواسطة العامل 2 وحالة التجمع بالعامل من 11-12، انخفاض الحرارة اقل من 8 م ويحصل

تحليل كايا - كيزين في غياب التخثر حيث يحصل تخثر الحليب عند تدفئته، فإن درجة الحرارة المنخفضة غير كافية لمنع التجمع بعد التحلل المائي للبروتين بواسطة انزيم مثبط، تأثير درجة الحرارة على التجمع، فإن التداخلات بين المجاميع غير المحبة للماء تلعب دوراً مهماً في تجمع الحبيبات وتكوين الخثرة.

5. تباينات طبيعة الحليب: الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع يعطي خثرة ضعيفة وتخثر بطئ ويختلف الحليب من الحيوانات الصحية في قابلية ثباته للتخثر مع الرنين فالحليب الخالي من الامراض مع صفات تخثر بطئ وضعيف يسبب مشاكل خلال صناعة الجبن ويحصل تخثر بطئ وضعيف خلال فترات من اقصى لافراز الحليب فإن اضافة الحامض او كلوريد الكالسيوم الى الحليب بطئ التخثر يسبب بعض التحسينات ويجب معرفة فيما اذا كانت الفروقات في صفات التخثر بسبب انخفاض في الاس الهيدروجيني والشد السطحي وحساسية تخثر الحليب بالمنفحة لان دهن الحليب يكون اكثر حساسية للتحليل بواسطة اللايبيز كما وجد ان الاحماض الدهنية الحرة مثل الليوريك، الميرستيك، البالمتيك في الحليب المعقود بدرجة حرارة منخفضة بطئة التحلل او يتوقف كلياً، تخثر الحليب بواسطة الرنين بدرجة 35م ويمكن ازالة التأثير المثبط بواسطة تدفئة الحليب الى درجة حرارة فوق درجة الانصهار للاحماض الدهنية المثبطة ثم تبريد الى 35م واطافة الرنين، حامض الكابريك والاوليك تثبط تخثر الحليب بالمنفحة الا ان الاحماض الدهنية منخفضة الوزن الجزيئي تفعل ذلك لان الاحماض الدهنية الصلبة تقتص على جزيئات الكيزينات في الحليب مما تقل حساسيتها للرنين، التجنيس يسرع وقت تخثر الحليب بالمنفحة بينما القشقة يقل تماسك الخثرة، حضان الحليب مع 0,25-1% بادئ بكتريا حامض اللاكتيك قبل الخزن المبرد بدرجة 4-5م ويقل تأثير التبريد - التعتيق على درجة تخثر الحليب بالمنفحة بواسطة 40-50%، تسخين الحليب الى درجة 65-100 م لمدة 30 دقيقة تسبب زيادة في وقت التجنيس الذي يسرع من وقت تخثر الحليب بالمنفحة بينما القشقة تقلل من تماسك الخثرة، حضان الحليب مع 0,25-1% بادئ بكتريا حامض اللاكتيك قبل الخزن المبرد بدرجة 4-5 م ويقل تأثير التبريد - التعتيق على درجة تخثر الحليب بالمنفحة بواسطة 40-50%، تسخين الحليب الى درجة 65-100م لمدة 30 دقيقة تسبب زيادة في وقت تخثر الحليب، لأن المعاملة الحرارية تسبب ترسيب فوسفات الكالسيوم الغروية مع انخفاض الاس الهيدروجيني، فالتبريد يسبب تفكك تلك الاملاح وزيادة الاس الهيدروجيني، فإن الزيادة في وقت التخثر ثم تعريض الحليب الى درجة حرارة مما يسبب تغيرات في بروتينات الحليب كما ان بيتا-لاكتوكلوبيولينات يزيد من تخثر الحليب

بالمنفحة في الحليب المسخن على درجة 85 م لمدة 30 دقيقة بسبب تداخلها مع كابتا- كيزين.

6. تأثير الكالسيوم: اضافة كلوريد الكالسيوم الى الحليب يقلل الوقت اللازم للتخثر فأن اضافة 0,02% كلوريد الكالسيوم الى الحليب لصناعة الجبن تكون كمية مسموح بها مما تقلل من الوقت اللازم لتكوين الخثرة الا ان الاضافة لغاية 0,05% يسبب اختزال الوقت للحد الأدنى وارتفاع محتوى يعيق وقت تخثر الحليب مما يكون خثرة ضعيفة.

7. تأثير الانزيم: تستعمل انزيمات تخثر الحليب من مصادرها الحيوانية والميكروبية والنباتية في صناعة الجبن فأن عمل الانزيمات الحيوانية هو تحليل مائي للبروتين في اواصر معينه في كابتا- كيزين فالانزيمات المختلفة تختلف في فعاليتها لتحليل البروتين فأن النسبة المنخفضة من نشاط الانزيمات المحللة للبروتين لتخثر الحليب تكون اساسية لاستبدال المنفحة المستخلصة من المعدة الرابعة للعجول الرضيعة فأن استعمال انزيمات البروتينيزات من ضمنها منفحة العجل او الابقار الحاوية على 50% ببسين أو استعمال بروتينيزات من مصدر ميكروبي مثل مستخلصات *Mucor miehei*, *Endobia parasitica* *Mucor basillus*، الانزيمات البديلة للمنفحة تكون قابليتها للتحلل المائي للبروتين تعطي تغيرات غير مرغوبة لقوام الجبن خلال الانضاج وتختلف سرعة قياسك الخثرة من انزيم لآخر.

الاية انزيم الرنين: تخثر الحليب بالمنفحة ذات اهمية كبيرة في علم الالبان لأن انزيم الرنين مسؤول عن تخثر الحليب فهو يوجد في المعدة الرابعة للعجول والحملان الرضيعة فأن اضلافة مستخلص تلك المعدة الى الحليب يكون مسؤول عن تخثر الحليب فأن الخثرة تتكون بسبب التغير في الصفات الفيزيوكيميائية لبروتين الحليب الرئيسي (الكيزين) نتيجة تغيرات في الصفات الفيزيائية للكيزين فأن الحليب تطراً عليه سلسلة من التفاعلات تتضمن الكيزين وايونات الكالسيوم الذي تؤدي الى تكوين الخثرة.

فعل الرنين: يفرز انزيم الرنين في المعدة الرابعة للعجول والحملان الرضيعة وهو معروف بسبب دوره الفعال في هضم الحليب وهو فعال غير فعال يعرف مولد الرنين حيث يصبح فعال في الوسط الحامضي بواسطة تحرير ببتييد وهو من الانزيمات الهاضمة مثل الببسين والببتيديز ومدى نشاطه يعتمد على عدة عوامل مثل عمر العجل او الحمل، تحضيرات الانزيم المتجانس يحصل عليه من المعدة الرابعة للعجول الرضيعة خلال استخلاص الانزيم من المعدة، فالخطوة الاساسية هي التغيرات في الاس الهيدروجيني الى الوسط لضمان نشاط

كامل للرنين المولد الى ريننى فعال وهو منتج يملك صفة التخثر للحليب، يحضر الرنين التجاري من المعدة الرابعة للمجول الرضعية بطريقتين هما اما النفخ الجاف او التمليح حيث ان في الطريقة الاولى الذي تكون اكثر شيوعا في اوروبا ونيوزلندا الذي فيها محتويات المعدة تنتفخ بالهواء وتجفف بينما الطريقة الثانية تستعمل في امريكا وتتم بفتح المعدة ثم تعباً بالملح الجاف ثم تنظف وتجفف قبل الاستخلاص ثم تنقى ومن ثم يرشح ويعدل النشاط بواسطة تركيز الملح والاس الهيدروجيني والخزن، تصنع المنفحة اما بشكل سائل او جاف، المنفحة السائلة تحفظ في محتوى ملحي مرتفع من 14-20% واستعمال مواد حافظة مثل بنزوات الصوديوم وبرولين كلايكول السائل بعد اعادة نشاطه بواسطة الحامض وتشبعة في محلول كلوريد الصوديوم او الحصول عليها بطريقة الحقن.

**صفات المنفحة:** الرنين مستحضر غير متجانس يحتوي مولد الرنين الذي يمكن فصله من الجزء الفعال حيث تكون هناك ثلاث اشكال هي A, B, C وهناك شكلين من مولد الرنين حيث يظهر الرنين A من مولد الرنين A والرنين B من مولد الرنين B حيث تتاثر سرعة نشاط مولد الرنين بواسطة كلوريد الصوديوم، الاس الهيدروجيني والببسين، الببسين له القابلية لتثبيط مولد الرنين في اس هيدروجيني من 5-6% بدرجة 25 مع تداخل قليل من المنفحة، اضافة 1 مولار من كلوريد الصوديوم يعيق تنشيط الرنين، الببسين اكثر قابلية لتحليل للبروتين من الرنين على الكيزين في اس هيدروجيني من 2-6، نشاط الرنين والببسين لتحليل البروتين الذي يمكن تمييزها عن الانزيمات الاخرى المخثرة للحليب ومن الصفات العامة للرنين هي قوة تجبن عالية، قابلية حفظ طويلة، خالي من الاحياء المجهرية الضارة في الجبن، خالي من الانزيمات عدا الرنين وذات نشاط وحيوية عالية حيث تنخفض فعالية الانزيم على الجبن مع انخفاض درجة الحرارة الى 15م او اقل ودرجة الحرارة لنشاطه هي 34-38م وارتفاع درجة الحرارة اكثر من 50م تحفز فعاليته بينما تزداد فعاليته عند رفع الحموضة حيث ان الاس الهيدروجيني الامثل لنشاطه هو 4,5.

**تركيب الاحماض الامينية للرنين:** التحليل الكامل للاحماض الامينية للرنين محسوبة على اساس الوزن الجزيئي 3-400 والذي تحتوي 19 حامض اميني ومدى الاحماض الامينية في الرنين مبين في الجدول (76).

**العوامل المؤثرة على قابلية ثبات الرنين:** تقدر قابلية ثبات الرنين بواسطة انخفاض نشاط التخثر خلال 96 ساعة بدرجة 20-30 م والذي تكون اقصى ما يمكن ان يحدث ما بين اس هيدروجيني من 5-6 واكثر من 6، فان الانزيم يطرأ عليه التغيرات التالية وهي

زيادة فقد نشاط الانزيم مع زيادة الاس هيدروجيني وترسيب الرنين وحدوث دنتره حيث يقل نشاط الرنين بين اس هيدروجيني 3 و 5 في محلول منظم ذو

جدول (76) مدى الاحماض الامينية في الرنين.

المدى	حامض اميني	المدى	حامض اميني	المدى	حامض اميني
8-7	لايسين	25-23	كلايسين	41-30	اسبارتيك
5-2	تريبتوفين	13-12	اللانين	20-17	ثريونين
14	فيل الانين	31-21	فالين	28-24	سيرين
16-12	تيروسين	5-3	ارجنين	29-27	كلوتاميك
31-15	Ile + Leu	6-4	هستيدين	15-14	برولين
29-27	امونيا	5-1	مستئين	7-2	مليونين

قوة ايونية 0,03-1 ثم درجة حرارة منخفضة ، تقل قابلية الذوبان مع الاس هيدروجيني 3,8 الناتجة عن فقد 35% من النشاط بدرجة 30 م واكثر من 96 ساعة وزيادة القوة الايونية من 0,03-1 مع محلول كلوريد الصوديوم، فان النشاط يقل لحد 70% تحت تأثير لاكتات الصوديوم وكبريتات الامونيوم وكلوريد الصوديوم والبوتاسيوم ففي اس هيدروجيني اكثر من 8، فان الرنين يفقد قابلية للتخثر مع تغيرات عكسية بسبب تغير في اللزوجة وامتصاص الاشعة فوق البنفسجية وعندما يستعمل حامض الكلوتاميك لاستخلاص المنفحة من العجول الرضعية الحية فان هناك اختزال في وقت تخثر الحليب بالمنفحة من 1,5-7,3% بدرجة من 9 - 22 م او من 2,9% بدرجة 35 م بينما الاختزال في حالة المنفحة في العجول المذبوحة من 3,4-9,3%، 3,5-18,2% وجد حامض الاسبارتيك بكميات من 27 - 160 ملغم لكل 100 مل الى 1 غم لكل 100 مل في محاليل المنفحة من العجول الحية والمذبوحة الذي يزداد نشاطه.

### حساسية الكيزين للمنفحة

1. تحرير حامض السياليك: يتحرر حامض السياليك من الكيزين الحامض بواسطة نشاط المنفحة وتحرير حامض السياليك بواسطة المنفحة من الكيزين اكثر من الكيزين الحامض ومحتوى حامض السياليك لكل وحدة كلايكوببتيد متحرر لا يختلف عن الكيزينات الحبيبية والحامضية.

2. تطوير التعكير في الحليب مع المنفحة: يحصل تطور التعكير عند اضافة المنفحة الى الكيزين الحبيبي الا انه لا يحدث مع الكيزين الحامضي، فأن التطور في التعكير في الكيزين الحبيبي يتناسب مع كمية المنفحة وتركيزات الكيزين، وتفاعلات المرحلة الاولى حيث يفقد الكيزين الحبيبي بعض الصفات عندما يغسل مع محلول منظم في اس هيدروجيني 4,6 ويصبح مشابه للكيزين الحامضي اضافة ايونات الكالسيوم لا يستعيد الصفة الحبيبية للكيزين الحبيبي المعامل مع الحامض وهناك علاقة بين تطوير التعكير وتحرير حامض السياليك من الكيزين الحبيبي بواسطة المنفحة وعلى اساس التداخلات بين الكيزين الحبيبي والتعكير، فأن طريقة التعكير لتقدير المنفحة باستعمال كيزين حبيبي ومن العوامل المؤثرة على التعكير مع الكيزين الحبيبي عند اضافة المنفحة مثل طبيعة المحلول المنظم والاس الهيدروجيني للمحلول المنظم وكمية المنفحة المضافة ونشاطها ودرجة الحرارة ومصدر حبيبة الكيزين ومدة خزن الكيزين في المحلول القلوي فالخزائن الكبيرة اكثر تعكير من الصغيرة.

تقييم نشاط المنفحة: الطريقة العادية لتقييم نشاط المنفحة مبني على الاساس والملاحظات المرئية لتخثر الحليب عند اضافة الانزيم حيث ان بعض الطرق تعتمد على الملاحظات المرئية وكذلك بعض العوامل مثل تركيب الحليب، تحضير الانزيم الذي يملك انشطة مختلفة، فأن هذه الطرق تقيس نشاط الانزيم وقياس سرعة نضوح الشرش او سرعة ظهور المنتوج أو المادة الذي يعمل عليها الانزيم، فأن تخثر الحليب يتضمن تفاعلات انزيمية وغير انزيمية، فإن تركيب الحليب يسبب فروقات في وقت التخثر الذي يجعله من الصعب تقدير نشاطه وهناك طريقة تستعمل لتقييم نشاط الرنين، فأن وحدة نشاط الرنين هي كمية الانزيم اللازمة لتخثر 1 مل من الحليب القياسي معاد الذوبان في 100 ثانية بدرجة 30م والنشاط يقدر كالاتي:

$$\text{نشاط الانزيم} = 100 \times \text{تخفيف المحلول الاصلي من المنفحة} \times \text{وقت التخثر}$$

قياس المنفحة مبني على اساس تغير اللزوجة خلال التخثر بالمنفحة او تقدير نشاط الرنين بواسطة طريقة التعكير حيث ان المنفحة تؤثر على الكيزين الحبيبي والحامضي وهناك فروقات مميزة في تلك الكيزينات بالنسبة للتعكير بسبب نشاط المنفحة، فأن عينه الكيزين الحبيبي يحصل لها تعكير مع نشاط المنفحة بينما الكيزين الحامضي لا يحصل له ذلك، فأن تطور التعكير يتناسب مع الانزيم وتركيز الكيزين ولا يحصل تطور للتعكير عندما الكيزين الحبيبي يغسل مع محلول منظم في اس هيدروجيني 4,6 فأن اضافة الكالسيوم لا



يستعيد الصفات الحبيبية للكيزين المعامل بالحامض وهناك علاقة بين تطور التعكير وتركيز الحبيبات بواسطة المنفحة وعلى اساس التفاعلات بين الكيزين الحبيبي والمنفحة المقترحة بطرق التعكير لتقييم المنفحة باستعمال الكيزين الحبيبي، فأن كييزين حليب الجاموس اسرع تطور للتعكير عند اضافة المنفحة مقارنة مع كييزين الابقار في تراكيز متساوية وتستعمل هذه الطريقة لتقييم نشاط المنفحة ووحدة المنفحة هي كمية الانزيم اللازمة لتخثر 10 مل من الحليب المعاد ذوبانه القياسي في 100 ثانية بدرجة 30 دقيقة ويمكن حساب النشاط =  $100 \times$  تاوت حيث ان ت هو التخفيف للمحلول الاصلي للمنفحة عندما 1 مل من التخفيف يضاف الى 10 مل من المادة الاساس او هو الكمية بالمللترات من المحلول الاصلي المضاف الى 10 مل من الحليب عندما المحلول المستعمل بدون تخفيف بينما ت هو وقت التخثر ويمكن التعبير عن نشاط المحلول المجهول بالنسبة الى القياسي، فان وحدة المنفحة لكل 1 مل من تلك المحلول يعبر عنه

$$R.U / ml = 100(Ts \setminus Tu) \times Du / Ds$$

حيث ان R.U \ مل هو وحدة الرنين \ مل من المجهول و Ts هو وقت تخثر القياسي و Tu هو وقت تخثر المجهول و Du هو تخفيف المجهول و Ds هو تخفيف القياسي.

**تقدير المنفحة بواسطة طريقة التعكير turbidimetric:** هناك فروقات مميزة عند دراسة تأثير انزيم الرنين على الكيزينات الحامضية والحبيبية على قابلية تطور التعكير بسبب تأثير المنفحة ويتطور التعكير للكيزين الحبيبي بينما لا يحصل ذلك في الكيزين الحامضي أي ان هناك علاقة بين قابلية التعكير في الكيزين الحبيبي ونشاط المنفحة وتطور الحكارة يتناسب طرديا مع تراكيز الانزيم - الكيزين ولا يحصل تطور التعكير عند غسل الكيزين الحبيبي مع محلول منظم في اس هيدروجيني 4,6 وعند اضافة الكالسيوم لا يستعيد الصفات الحبيبية لحبيبات الكيزين المعاملة بالحامض.

**مخثرات الحليب Coagulants:** نظرا لعدم كفاية المنفحة المنتجة من المعدة الرابعة للعجول والحملان والجدايا الرضيعة بسبب التحديدات في بعض الدول الذي تحرم ذبح الحيوانات الصغيرة مما يؤدي ذلك الى صعوبة الحصول على المنفحة بسبب الزيادة في انتاج الجبن في العالم مما يسبب ذلك زيادة الطلب على المنفحة لذلك اتجهت الدراسات حول دراسة إيجاد مصادر بديله للمنفحة الحيوانية ومن اهم تلك المصادر هي المصادر البكتيرية والفطرية والنباتية الذي يمكن استخلاصها على نطاق واسع لاستعمالها في صناعة الجبن بعد ثبوت

نجاحها وتستعمل المتخميرات التجارية في صناعة الجبن في معظم دول العالم ومن الضروري الاهتمام بنوعية المتخميرات المستعملة تحت ظروف ونضوح الشرش ويفضل استخدام منفحة الذي لها القدرة على نضوح الشرش وتقليل فقد الدهن او البروتين وان سرعة تماسك الخثرة لا يكون مهم في تقدير صفات الخثرة وان معدل الزيادة في اللزوجة بعد التخثر يختلف مع نوع المخثرات، بعض المخثرات تحتوي انزيمات عدا البروتينيزات والذي لها تأثير على صناعة الجبن او عمليات الانضاج وهناك انواع مختلفة من المخثرات هي:

1. **المخثرات الحيوانية:** تستعمل المخثرات الحيوانية (التقليدية) في صناعة الاجبان وخاصة الكيموسين (الرينين أو ما يطلق عليها المنفحة) ونتيجة للزيادة الحاصلة في انتاج الاجبان اصبح من الصعب توفيرة بكميات كافية لسد احتياجات مصانع الاجبان مما ادى ذلك الى ارتفاع ثمنه حيث اجريت عملية عزل وتوصيف العديد من الانزيمات من المصادر الحيوانية ويعد الكيموسين من اهم الانزيمات المخثرة في صناعة الجبن وذلك باستعمال المنفحة المستخلصة من المعدة الرابعة للعجول والحملان الرضيعة بعمر من 10-30 يوما والذي تكون قياسية في صناعة الاجبان المختلفة في العالم ويفضل انزيم الكيموسين الموجود في المنفحة في صناعة الاجبان لارتفاع نسبة فعاليته التخثيرية الى فعاليته التحليلية، اذ ان كمية قليلة منه تخثر كميات كبيرة من الحليب ونظرا الى الحاجة الى تربية العجول لغرض انتاج اللحوم من جهة وزيادة الطلب على الاجبان من جهة اخرى ادى ذلك الى حدوث نقص في انتاج منفحة العجول في الاسواق العالمية ويمكن استخدام انزيم الببسين كبديل لمنفحة العجول في مختلف بقاع العالم على نطاق تجاري واسع الذي يعمل في اس هيدروجيني من 6-7 والذي يسبب تخثر بطيء للحليب مما ينتج عن ذلك خثرة ضعيفة وزيادة نسبة الدهن المفقودة مع الشرش وتكون جودة ونكهة جبن الجدر المصنع باستعمال ببسين الخنزير والاعنام اقل من جبن الجدر المصنع باستعمال المنفحة التقليدية ويمكن استعمال الببسين المستخلص من معدة الدجاج في صناعة جبن الجدر حيث يكون ذو نشاط واطيء في تخثر الحليب ويعطى جبن ذي قوام رديء ونكهة ضعيفة مع ظهور نكهات غير مرغوبة كما يمكن استخلاص الببسين من معدة اسماك الجري.

2. **المصادر البكتيرية:** تستخدم بعض انواع البكتريا الهوائية من النوع العصوي والذي تجبن الحليب وتحلل البروتينات وهي تجبن الحليب دون تكوين حموضة ولذلك يسمى بالتجبن الحلو Sweet curdling والذي تسبب الطعم المر في بعض الاحيان في الجبن وسبب ذلك هو تكوين الببتونات بسبب تحلل البروتين ومن تلك الانواع هي B.

- mesentericus ; B.fusiformis ; B. brevis B.subilits, Rhizomucor miehei; S. liduefaciens ,B. cereus , Seratia ,B. Kluyveromyces او استخلاص الانزيم من البكتريا مثل prodigiosum lactis ; Bacillus subtilus B. درجات حرارية وحموضة او اس هيدروجيني فعلى سبيل المثال فأن B. mesentricus تجبن الحليب في اوساط حامضية مختلفة فهي تجبن الحليب بدرجة حرارة 65-70م وهي تحلل الفا وكابا وبيتا كيزينات اسرع من المنفحة الاعتيادية.
3. المصادر الفطرية: استخدمت مصادر فطرية مختلفة في صناعة الجبن الا انها واجهت الكثير من الصعوبات الا ان اكثرها نجاحا هي الانزيمات المستخلصة من فطر Mucor منها Mucor Miehei , Mucor iamprosporus , Mucor pusillus الذي استخدمت بكثرة في صناعة الجبن بالاضافة الى ذلك استخدم فطر Aspergillus candidus والذي يستخدم اما بشكل منفرد او مخلوط مع انواع اخرى من الفطريات او مع B. mesentricus لانتاج جبن اكثر صلابة ونتروجين ذائب بسبب تحلل البروتين بنسبة تصل 100% مقارنة مع المنفحة الحيونية كما يمكن استخدام فطر Endothia parasitica في صناعة جبن الجدر عالي النوعية، جميع الانزيمات البكتيرية والفطرية تختلف في فعلها ونشاطها عن انزيم الرنين اذ انها اكثر نشاط وفعالية على تحلل البروتينات خلال الانضاج مما تنتج الببتيدات والببتونات والاحماض الامينية مقارنة مع المنفحة الحيوانية.
4. المخثرات النباتية: يمكن استعمال بعض العصارات النباتية لتخثر الحليب وتحويله من حالته السائلة الى شبه الصلبة حيث ان تحتوي تلك العصارات على انزيمات لها القدرة على تجبن الحليب ومن هذه الانزيمات هو الباباين papain المستخلص من عصارة نبات Carica papaya والفايسين ficin المستخلص من نبات التين Ficus carica والبرومالين Bromalin المستخلص من الاناناس وانزيم الخرشوف وفول الصويا والداتورة ومثار نبات العليق ومثار القرع والمستخلص المائي لبذور الخروع الذي لها القدرة على تجبن الحليب، البروتينيزات النباتية لها القدرة على الاسراع في عملية التخثر وتقليل وقت الانضاج في الاجبان عن طريق تحلل البروتينات في وقت قصير وانزيم العصارة اللبنية لنبات الديباج حيث ينقى الانزيم من ساق واوزراق نبات الديباج او انزيم البروتينيز المتخلص من البطيخ الاصفر Cucumis melo spp. او استعمال مخثر نباتي من نبات السولام Solanum torvum او من نبات اليقطين Benincasa cerifera او استعمال مسحوق بذور العصفور الخالي من

الدهن لتخثر الحليب لانتاج جبن طري بينما استعمال البذور الكاملة تسبب ظهور نكهة غير مرغوبة في الجبن او استعمال المستخلص المائي لبذور عباد الشمس ويتم استخلاص الانزيمات المخثرة للحليب بواسطة الترسيب الكحولي او الترسيب الكحولي مع الاسيتون او الاسيتون او الايثر مع 20% كحول.

**تقدير الفعالية التخثيرية:** تستعمل طريقة (Tavaria 1997) الذي تتضمن نقل 5 مل من محلول الحليب الفرز المحضر باذابة 10 غم من الحليب الفرز المجفف في كمية من محلول كلوريد الكالسيوم بتركيز 0,01 مولار في اس هيدروجيني 6,4 ثم يكمل الحجم الى 100 باستعمال محلول كلوريد الكالسيوم الذي يضاف له 0,5 مل من مستخلص الانزيم ويوزج جيدا لمدة 5 ثواني ثم يحضن في حمام مائي بدرجة 35م مع ملاحظة ظهور الخثرة على شكل طبقة تغطي السطح الداخلي للانبوبة ثم تقدير الفعالية التخثيرية طبقا لمعادلة (Kawai & Mukai, 1970).

الفعالية التخثيرية (وحدة /مل) =  $2400 \div \text{زمن التخثر (ثانية)} \times \text{عامل تخفيف}$   
الانزيم وتعرف وحدة الفعالية التخثيرية بأنها كمية الانزيم التي تخثر 10 مل من محلول الحليب الفرز بتركيز 10% المسترجع في 0,01 مولار كلوريد الكالسيوم خلال 40 دقيقة بدرجة 35م اما الفعالية التخثيرية النوعية يمكن تقديرها كالاتي

الفعالية التخثيرية النوعية (وحدة/ملغم) = الفعالية التخثيرية (وحدة/مل) / تركيز البروتين في المستخلص الانزيمي (ملغم/مل).

**تقدير الفعالية التحليلية:** تقدر الفعالية التحليلية لانزيم البروتينيز حسب طريقة Aworh & Nakai, 1988 والذي تتضمن اضافة 0,1 مل من المستخلص الانزيمي الى انبوبة اختبار تحتوي 0,95 مل من محلول فوسفات الصوديوم المنظم بتركيز 0,1 مولار وذو اس هيدروجيني 8 والحاوي سستين بتركيز 0,02 مولار مع اضافة EDTA بتركيز 0,004 مولار ثم حضن الخليط بدرجة 35م لمدة 3 دقيقة ثم يضاف 0,95 مل من محلول الكيزين بتركيز 1% والحضن بدرجة 35م لمدة 20 دقيقة ثم ايقاف التفاعل باضافة 3 مل من محلول حامض الخليك ثلاثي الكلور بتركيز 5% ويترك الخليط بدرجة حرارة الخرقفة لمدة 60 دقيقة ثم طرد مركزي بسرعة 2500 ج لمدة 20 دقيقة وفصل الرائق (الراشح) وقياس الامتصاص بطول موجي 280 نانوميتر، يحضر محلول مقارنه باتباع الخوات المذكورة اعلاه ماعد اضافة حامض الخليك ثلاثي الكلور الى محلول التفاعل قبل اضافة

الانزيم وتعرف وحدة الفعالية التحليلية بانها كمية الانزيم التي تزيد الامتصاصية وحدة واحدة بطول موجي 280 نانوميتر في الدقيقة الواحدة تحت ظروف التجربة.

الفعالية التحليلية النوعية = الفعالية التحليلية (وحدة/مل) \ تركيز البروتين في المستخلص (ملغم/مل)

قياس قوة شدة الخثرة: تقدر حسب طريقة – Ismail & Abdel Salam, 1971 والمحورة من قبل عبود (1988) وضع 200 مل من الحليب في دورق سعة 250 مل ثم يوضع في حمام مائي بدرجة 40م ويضاف له 2 مل من المنفحة ويترك 30 دقيقة ثم قياس شدة الخثرة بواسطة جهاز قياس شدة الخثرة وذلك من حساب الوقت اللازم لنزول ثقل قدرة 185 غم مسافة 8 سم في خثرة الحليب.

نشاط تخثر الحليب: يقاس نشاط تخثر الحليب بخلط 1 مل من محلول الانزيم مع 5 مل من 10% محلول حليب فرز مجفف يحتوي 0,01 مولار كلوريد الكالسيوم ثم قياس الوقت بين خلط محلول الانزيم واول ظهور للمواد الصلبة، وحدة واحدة من نشاط تخثر الحليب تمثل كمية الانزيم الذي تخثر 1 مل من محلول الحليب في دقيقة واحدة.

### الصفات الوظيفية للكيزينات

1. قابلية الذوبان: من الصفات الوظيفية المهمة في المنتجات السائلة واساسية للموظائف الاخرى لأن البروتينات غير الذائبة لا يمكن الاستفادة من وظائفها في الاغذية والكيزين غير ذائب في نقطة التعادل الكهربائي وفي مدى اس هيدروجيني من 3,5 – 5,5 وتزداد قابلية عدم الذوبان مع زيادة درجة الحرارة وعدم الذوبان في منطقة التعادل الكهربائي مهمة في انتاج كيزين حامض والالبان المتخمرة والاجبان الطازجة وبعض عصائر الفاكهة الغنية بالبروتين او المشروبات اللبنية بواسطة تحلل البروتين مائيا او يمكن تحضير كيزين ذائب بالحامض بواسطة تداخل مع بعض اشكال البكتين.

2. اضافة الماء hydration: هي قابلية البروتينات للارتباط مع الماء او حجز الماء بدون نضوح من الصفات الوظيفية المهمة في العديد مكن الاغذية مثل منتجات اللحوم ويكون الكيزين محب للدهن نسبيا الا انه يرتبط مع 2 غم من الماء لكل غم من البروتين والذي يكون من الصفات المهمة للبروتينات وازافة او الارتباط مع الماء يزيد مع ارتفاع الاس اهيدروجيني وتعتمد نسبيا على تركيز كلوريد الصوديوم والذي يكون

مهم في كفاءة الكيزين في منتجات اللحوم، سعة ارتباط الماء لكيزينات الصوديوم مرتفع أكثر من كيزينات الكالسيوم أو الكيزين الحبيبي.

3. تكوين الهلام: أحد التطبيقات الوظيفية الأساسية للبروتين هو تكوين الهلام. ففي الحليب فإنه تطراً للكيزين تكوين هلام عندما تتغير البيئة في أحد الطرق التالية مثل التخثر المحفز بالمنفحة لصناعة الجبن أو صناعة كيزين المنفحة أو عند تخميض الحليب إلى نقطة التعادل الكهربائي عند تحضير منتجات الحليب المتخثرة بالإضافة إلى أن الكيزين يكون هلام أو يتخثر بالمذيبات العضوية والمعاملات الحرارية الطويلة أو خلال الخزن للحليب المعقم وهذه التغيرات تكون سالبة فأن تكوين الهلام المحفز بالحرارة يستعمل لتحضير العديد من منتجات الأغذية فالكيزين ثابت بالحرارة ولا تطراً عليه تغيرات في تكوين الهلام المحفز حرارياً.

4. النشاط السطحي: النشاط السطحي يجعل الكيزينات عامل تكوين رغوة جيد وخاصة النشاط السطحي الذي يجعلها عامل تكوين رغوة جيد وخاصة المستحلبات الجيدة والعوامل الفعالة سطحياً هي جزيئات ذات مناطق محبة وكارهة للماء أو الدهن والذي يمكن أن تتداخل مع الحالات السائلة وغير السائلة للمستحلبات والرغوة مما يقلل من الشد السطحي والكيزينات من بين البروتينات الفعالة سطحياً ويعد البيتا كيزين من الكيزينات الفعالة سطحياً ولسلك البروتين نشاط سطحي لابد من توفر الفات التركيبية الثلاثة التالية:

أ. يجب أن تكون صغيرة نسبياً لأن سرعة الانتقال إلى السطح تتناسب عكسياً مع الكتلة الجزيئية وسرعة الانتشار غير مهمة لأن إنتاج المستحلبات وتكوين الرغوة يتضمن إنتاج كبير للرغوة والنشاط السطحي مع التحريك المستمر والذي يحرك البروتين بسرعة إلى السطح.

ب. للجزيئات القدرة على الامتصاص عند الحد الفاصل بين الزيت - الماء أو الهواء - الزيت.

ج. تكون الجزيئات مفتوحة ومنتشرة على السطح ويكون التركيب مرن ومفتوح والكيزين يملك مستويات عالية من التراكيب البنائية الثانوية والثلاثية ولا يملك أواصر ثنائية الكبريتيد.

## ثانيا: بروتينات الشرش Whey Proteins

تشكل حوالي 20% من البروتينات الكلية في حليب الابقار والذي تعود الى مجموعة من البروتينات يشار لها بروتينات الشرش أو المصل serum proteins او النتروجين غير الكيزيني non casein nitrogen وهي تشمل الفا لاكتالبيومين، بيتا كلوبيولين، البيومين المصل والكوبيولينات المناعية والذي تشكل المكونات الاساية للبروتينات الذائبة في شرش الحليب وتتكون بروتينات الشرش من لاكتالبيومين ولاكتوكلوبيولين ويحتوي شرش الحامض او المنفحة على ببتيدات مشتقة من الكيزين والذي يحتوي بروتينوز - بيتون الناتج بفعل البلازمين بصورة خاصة من بيتا - كيزين ويحتوي شرش المنفحة كلايكوماكروببتيدات منتجة بواسطة المنفحة من كابا - كيزين وبروتينات الشرش هي البروتينات المتبقية في الشرش بعد ازالة الكيزين من الحليب بواسطة التحميض أو المنفحة او الذائبة في كلوريد الصوديوم المشبع والذائبة بعد تخثر المنفحة للكيزينات أو الحصول عليها بواسطة الطرد المركزي الفائق مع أو بدون كالسيوم مضاف وهي من البروتينات الرئيسية في الحليب والذي تتضمن بيتا - لاكتوكلوبيولين، الفا لاكتالبيومين، البيومين مصل الدم، الكوبيولينات المناعية حيث ان الشرش الناتج عن صناعة الجبن يحتوي 45% مواد صلبة منها 0,1% دهن، 0,9% بروتين، 4,8% لاكتوز و 0,5-0,8% رماد ويتباين محتوى بروتينات الشرش في الحليب من جنس لآخر (جدول - 52) وكذلك مكوناتها (جدول - 77) وتشكل بروتينات الشرش 0,5-0,7% من بروتينات الحليب الفرز و 14-24% من البروتين الكلي ويشكل  $\beta$ -lg AB من 0,2-0,4% من بروتين الحليب الفرز ومن 7-14% من البروتين الكلي بينما يشكل البيومين مصل الدم من 0,2-0,5% من بروتين الحليب الفرز ومن 0,1-0,3% من البروتين الكلي ويشكل  $\alpha$ -La A من 0,07-0,15% من بروتين الحليب الفرز ومن 2 - 5% من البروتين الكلي ويختلف التركيب الكيمياوي للامحاض الامينية في بروتينات الشرش المختلفة (جدول - 78) اعتمادا على الجنس والطريقة المستعملة في التقدير.

جدول (77) مكونات بروتينات الاجناس المختلفة (غم/100 مل).

الجاموس	الابقار	بروتين الشرش
0.037	0.3	بيتا-لاكتوكلوبيولين
0.14	0.1	الفا لاكتالبيومين
-	0.04	البيومين مصل الدم
-	0.08	كلوبيولينات المناعة

عدم تجانس بروتينات الشرش: يحتوي الشرش مجموعتين من البروتينات الذي يمكن تقسيمها بواسطة كبريتات الماعنسيوم المشبعة او كبريتات الامونيوم نصف المشبعة والذي تشكل 20% من النتروجين الكلي وهي اللاكتوكلوبوليونات lactoglobulins والبروتين الذائب لاكتالبومينات lactalbumins، وتتألف اللاكتوكلوبوليونات بصورة رئيسية من الكلوبوليونات المناعية immunoglobulins, Ig بصورة خاصة IgG<sub>1</sub> مع كميات قليلة من IgM, IgA, IgG<sub>2</sub> بينما تتكون لاكتالبومينات في حليب الابقار من ثلاثة بروتينات رئيسية هي  $\alpha$ -lactalbumin,  $\alpha$ -La,  $\beta$ -lactoglobulins,  $\beta$ -Ig blood serum albumin, BSA الذي تشكل 50، 20، 10% من بروتينات الشرش الكلية على التوالي وكميات قليلة من البروتينات الاخرى هي لاكتوترانسفيرين lactotransferrin، سيروتانس فيرين serotransferrin والعديد من الانزيمات، بروتينات الشرش في حليب الاغنام، الماعز والجاموس مشابه الى حليب الابقار الا انها تختلف عنها في حليب الانسان، بيتا-لاكتوكلوبولين والفا لاكتالبومين تخلق في

جدول (78) التركيب الكيميائي للامحاض الامينية في بروتينات الشرش.

احماض امينية	بروتين كلي	بيتا لاكتوكلوبولين	الفا لاكتالبومين	البومين مصل الدم	كلوبوليونات المناعة
كبريت كلي	-	1.6	1.9	1.9	1.0
كلايسين	2.1	1.4-1.7	1.2-1.8	1.8	5.2
الانين	3.6	6.8-7.0	2.1-3.1	6.3	4.8
فالين	4.7	5.8-6.1	4.7-5.3	5.9	9.6
ليوسين	9.9	15-15.5	11.5-12.0	12.3	9.6
ايزوليوسين	6.5	6.9-7.4	6.8-9.7	2.6	3.0
برولين	9.2	5.1-5.2	4.5-4.7	4.8	10.0
فنيلاين	5.1	3.5-3.8	4.0-4.5	6.6	3.9
تيروسين	4.9	3.7-4.0	3.2-5.4	5.1	6.7
تريبتوفين	1.3	2.3-2.7	5.3-7.0	0.5	2.7
سيرين	5.2	4.0-4.3	4.5-4.8	4.2	11.5
ثريونين	4.7	5.0-5.2	5.2-5.5	5.8	10.5
سستين	0.9	3.0-3.4	2.7-6.4	6.5	3.2
مليونين	2.4	3.2-3.3	0.9-1.9	0.8	0.9



احماض امينية	بروتين كلي	بيتا لاكتوكلوبيولين	الفا لاكتالبيومين	البيومين مصل الدم	كلوبيولينات المناعة
ارجنين	3.5	2.8-2.9	1.2-3.1	5.9	4.1
هستيدين	2.7	1.6-1.8	1.8-2.9	4.0	2.1
لايسين	8.0	11.8-15.0	9.7-11.5	12.8	6.8
اسبارتيك	7.5	11.7-19.3	11.1 – 12.9	16.5	12.3
كلوتاميك	21.7	19.1-19.3	12.8-17.7	16.5	12.3
نتروجين اמיד	-	1.1	1.4	0.8	-
نتروجين كلي	-	15.6	15.9	16.1	15.3 – 16.1

الغدد اللبنية ومعظم البروتينات الاخرى مصدرها الدم او الانسجة اللبنية.

## أنواع بروتينات الشرش

### 1. بيتا -لاكتوكلوبيولينات $\beta$ -lactoglobulins

من البروتينات الرئيسية في حليب الابقار ويشكل 50% من بروتينات الشرش الكلية و 12% من البروتين الكلي في الحليب وهو بروتين حبيبي وهو من بروتينات الشرش الرئيسية في حليب الابقار والاعنام والماعر والجاموس وهناك فروقات قليلة بين الاجناس وهو يوجد فقط في حليب المجترات ولا يوجد في حليب الانسان، الخنزير الكنغر، المهر، الدولفين لان الفا-لاكتالبيومين هو البروتين الرئيسي في حليب الانسان مكن من عزل بروتين من جزئ لاكتالبيومين يملك صفات تشبه الكلوبولين اطلق عليه كلوبولين باطر وهو ما يسمى الان بيتا لاكتوكلوبيولين وأول من اقترح هذا الاسم هو لتمييزة عن لاكتوكلوبيولين في الحليب الذي يطلق عليه الآن بروتين الشرش الحاوي النظام المناعي ويمكن تقدير مستويات بروتينات الشرش في حليب الابقار والجاموس ( جدول -79).

جدول (79) تركيز بروتينات الشرش (غم/100 مل) في الحليب

بروتين الشرش	البقار	جاموس
بيتا لاكتوكلوبيولين	0.30	0.37
الفا لاكتالبيومين	0.1	0.14
الببومين المصل	0.04	-
كلوبيولينات مناعية	0.08	-

عدم التجانس الدقيق: هناك أربعة اجناس وراثية من بيتا-لاكتوكلوبيولين هي C, D, A, B, المعروفة في حليب البقار بينما الخامس يحتوي كربوهيدرات هو Dr معروف في السلالات الأسترالية وهذه الاجناس موجودة في كما تحدث حالة تعدد الاشكال في بيتا لاكتوكلوبيولينات الاغنام.

تركيب الاحماض الامينية: الأكثر شيوعا هو الشكل A والذي يختلف عن الشكل B في حليب البقار بواسطة جزيئة اضافية واحدة من حامض الاسبارتيك والفالين واقل جزيئة واحدة من الكلايسين والانين، الشكل C يملك جزيئة اضافية من الهستيدين واقل جزيئة من الكلوتامين مقارنة مع الشكل B، بيتا لاكتوكلوبيولين الماعز يحتوي جزيئة اضافية واحدة من الكلايسين والفالين واقل جزيئتين من الليوسين وجزيئة واحدة من ايزوليوسين مقارنة الى الشكل B لحليب البقار، الفروقات بين الاشكال A, B تقع في الموقع 68 الذي فيه الفالين في الشكل A وAla في الشكل B والموقع 120-122 في الاسبارتيك في الشكل A والكلايسين في الشكل B والفروقات بين الشكل B, C هي استبدال الحامض الاميني الاسبارجين بواسطة الهستيدين (جدول 80)

جدول (80) موقع الاحماض الامينية للاشكال الوراثية في بيتا لاكتوكلوبيولين.

الموقع	الشكل A	الشكل B	الشكل C	الشكل D	الشكل DR
25	Asn	Asn	Asn	Asn	Asn
68	Val	Ala	Ala	Val	Val
108	Glu	Glu	Glu	Gln	Glu
116	Glu/Gln	Glu/Gln	His	Glu/Gln	Glu/Gln
123	Asp	Gly	Gly	Gly	Asp
51	-	Glu		Gln	
45	Glu	Glu	Glu	Gln	
59	Gln	Gln	His	Gln	
64	Asp	Gly	Gly		
118	Val	Ala	Ala		

ويختلف  $\beta$ -Ig B عن الشكل A باستبدال الانين بواسطة الفالين في الموقع 118 والكلايسين بواسطة الاسبارتيك في الموقع 64 بينما يختلف الشكل D عن الشكل B بواسطة استبدال المستدين بواسطة الكلوتاميك في الموقع 59 والشكل Dr يملك نفس تركيب الاحماض الامينية الا انه يملك كربوهيدرات وجد ان بيتا لاكتوكلوبيولين A يختلف عن B في حليب الابقار بواسطة جزيئة اضافية واحدة من حامض الاسبارتيك والفالين وجزيئة واحدة اقل من الكلايسين والانين كما الشكل C يملك جزيئة هستدين اضافية وجزيئة واحدة اقل من الكلوتامين مقارنة مع الشكل B في حليب الابقار وبيتا لاكتوكلوبيولين الجاموس يائل الشكل B في حليب الابقار في التركيب الكيمياوي للاحماض الامينية وبيتا لاكتوكلوبيولين اطاعز يحتوي جزيئة كلايسين وفالين واحدة اكثر وجزيئيتين من الليوسين اقل وجزيئة واحدة من الايزوليوسين اقل من ذلك في حليب الابقار والشكل B في حليب الاغنام يملك جزيئة هستدين واحدة اقل وجزيئة واحدة من التايروسين اقل من ذلك في الشكل.

**وجود الكبريت:** يكون بيتا لاكتوكلوبيولين غني بالاحماض الامينية الكبريتية الذي ترفع من القيمة الحيوية الى 110 وهو يحتوي 2 مول من السستين و 1 مول من اللسستائين لكل جزيئة احادية ذو وزن جزيئي 18 كيلو دالتون والسستائين مهم بسبب تفاعله مع الكبريتيد الثنائي للكابا كيزين بعد الدنترة وتأثيره على التخثر بالطنفحة وقابلية الثبات الحراري وهو مسؤول عن الطعم المطبوخ في الحليب المسخن (جدول -81)، بعض بيتا لاكتوكلوبيولين porcine لا يحتوي مجموعة سلفاهيدريل حرة وتقع مجاميع السلفاهيدريل الحرة تقع بين المواقع 119,121 عندما مجموعة السلفاهيدريل تقع في الحامض الاميني في الموقع 119 ورابطة S-S تقع ما بين 66، 106 وتحصل دنتره للبروتين غير عكسية بسبب وجود مجموعة السلفاهيدريل في الموقع 69 من البروتين بينما الموقع 70 يتضمن اصرة S-S بين 69 و 70 Cys-Cys الذي عندما يتعرض للحرارة او قاعدة قوية تسبب دنتره البروتين بسبب تكوين معقد بين مجموعة السلفاهيدريل مع كابا - كيزين ويجد جسر S--S بين 106، 121 وبين 106، 119 وبين 66، 160، التركيب الكيمياوي للاحماض الامينية في الاشكال الوراثة مبينة في الجدول (81).

جدول (81) تركيب الاحماض الامينية في اشكال بيتا لاکتوکلوبيولينات.

حامض اميني	الشكل A	الشكل B	الشكل C	حامض اميني	الشكل A	الشكل B	الشكل C
Gly	3	4	4	Try	2	2	2
Ala	14	15	15	Cys	2	2	2
Ser	7	7	7	½ Cys	1	1	-
Thr	8	8	8	Met	4	4	4
Pro	8	8	8	Asp	15	15	15
Val	10	9	9	Glu	25	25	24
Ile	10	10	10	امونيا	15	15	14
Leu	22	22	22	Arg	3	3	3
Phe	4	4	4	His	2	2	3
Tyr	4	4	4	Lys	15	15	15

محتوى الكربوهيدرات: يحتوي بيتا -لاكتوکلوبيولين على الكربوهيدرات مثل المانوز، الكالاكتوز، GlcNAc, GalNAc, NeuNAc وكل جزيئة تحتوي 1 حامض السياليك، 3,4 هكسوز امين، كلوكوز امين الى كالاكتوز امين بنسبة 1:4، 9,1 مانوز، 0,8 كالاكتوز ومن المحتمل ان يكون حامض السياليك حر في النهاية ويمكن وجود N-acetyl glucosamine في طرف السلسلة عندما يرتبط الارجنين الا ان N-galactosamine يحدث في نهاية الطرف عندما يرتبط الى السيرين والببتيد الثلاثي Asn-Pro-Thr-Dr في الموقع من 152 - 154 الذي يكون في منطقة ارتباط N-acetyl glucosamine وجود الكربوهيدرات في بيتا -لاكتوکلوبيولين وخاصة Dr كنتيجة انزيمات وراثية مسؤوله عن بقائها مع الجين الى بيتا -لاكتوکلوبيولين الحامض الاميني في الموقع 25 هو نقطة اتصال الكربوهيدرات في بيتا -لاكتوکلوبيولين.

### التركيب البنائي

1. التركيب البنائي الاولي: تسلسل الاحماض الامينية في بيتا -لاكتوکلوبيولين حليب الابقار مؤلف من 162 حامض اميني لكل جزيئة احادية والوزن الجزيئي له 18363، فإذا كان الحامض في الموقع 25 هو الاسبارجين فإن الحامض الاميني في الموقع 116 اما ان يكون كلوتاميك او كلوتامين الذي يكون هستدين في الشكل الوراثة C وأول حامض اميني هو الاسبارجين الذي تحت الظروف الحرارية يرتبط مع الكربوهيدرات عن طريق نتروجين امايد للحامض الاميني الاسبارجين في بيتا -لاكتوکلوبيولين وهذه

الرابعة تكون مؤقتة وهي توجد اما بشكل رابطة كلايكوببتيه في الموقع 31-40 او ببتيدي يحتوي 4 احماض امينية في السيرين الذي ترتبط معها الكربوهيدرات ويمكن ان التسلسل Asn-Ala-Ser- الذي يكون نادر الجدوث حيث ترتبط الكربوهيدرات عن طريق رابطة نتروجين كلايكوسيدية من نتروجين - اسيل كلوكوزامين الى نتروجين-امايد للاسبارجين.

2. التركيب البنائي الثانوي: يتألف بيتا لاكتوكلوبيولين من 10-15% الفا حلزون، 43% صفيحة بيتا، 47% تركيب غير مرئي الذي يتضمن  $\beta$ -turns ويحتوي بيتا قليل جدا من الفا حلزون الا انه يحتوي كمية اكبر من تركيب بيتا.

3. التركيب البنائي الثلاثي: يملك بيتا لاكتوكلوبيولين تركيب حبيبي مرصوص الذي فيه تحدث الصفيحة بيتا في تركيب من نوع بيتا المتوازي Calxy وكل جزيئة احادية توجد بشكل كروي مع قطر 3,6 نانوميتر.

4. التركيب البنائي الرباعي: الوزن الجزيئي للجزيئة الاحادية في بيتا- لاكتوكلوبيولين في حليب الابقار هي 36 كيلو دالتون وفي اس هيدروجيني اقل من 3,5 يحصل تفكك بيتا-لاكتوكلوبيولين الى جزيئات احادية ذات وزن جزيئي 18 كيلو دالتون وفي اس هيدروجيني بين 3,5 ، 5,5 فان كل الاشكال الوراثية من بيتا -لاكتوكلوبيولين تكون جزيئات ثنائية dimer ذو وزن جزيئي 36 كيلودالتون الا انها لا تكون جزيئات ثنائية مختلطة فان الجزيئة الثنائية تتألف من جزيئة احادية هي A,B فان الاشكال الوراثية A,B تحتوي الفالين والالين على التوالي في الموقع 78 لان الفالين اكبر من الالين فان بيتا-لاكتوكلوبيولين في حليب الماعز خالي من السلفاهيدريل لذلك لا يكون جزيئات ثنائية وفقد مجموعة السلفاهيدريل من المحتمل ان لا تكون مسؤولة عن تكوين جزيئة ثنائية وفي اس هيدروجيني بين 3,5 ، 5,2 وخاصة في اس هيدروجيني 4,6 فان بيتا لاكتوكلوبيولين في حليب الابقار يكون جزيئات ثنائية ذات وزن جزيئي 144 كيلو دالتون وان الشكل A يكون اكثر ارتباط من الشكل B لانه يحتوي اسبارتيك اضافية بدلا من الكلايسين في الشكل A جزيئه احادية فالاسبارتيك الاضافية لها القدرة على تكوين اصرة هيدروجين اضافية في منطقة الاس الهيدروجيني، البيت -لاكتوكلوبيولين من حليب الابقار Drought master,Dr يملك نفس الاحماض الامينية في التركيب الكيميائي للاحماض الامينية كما في الشكل A في حليب الابقار الا انه يملك كربوهيدرات الذي تفشل في تكوين جزيئة ثنائية وفي اس هيدروجيني اكثر من 7,5 فان بيتا-لاكتوكلوبيولين يعاني من تغير في الهيئة التركيبية الذي تتفكك الى جزيئات احادية مما تصبح مجموعة السلفاهيدريل فعالة ولها القدرة

على تداخل SH, S SH ويتأثر بيتا لاكتوكلوبولين بوجود مجموعة سلفاهيدريل بالإضافة الى كبريتيد ثنائي حيث ان مجموعة السلفاهيدريل تقع في المنطقة الحساسة للمواد الكيميائية وخاصة الشكل الوراثي C حيث تكون موزعة بالتساوي بين المواقع 119 و 121 مما يحصل تداخل بين مجموعة السلفاهيدريل والكبريتيد الثنائي تحت بعض الظروف حيث يتراوح تركيب الفا - حلزون بين 10-50% اعتمادا على الطريقة المطبقة بينما تركيب بيتا يتراوح من 20-30% والتركيب الدوار لبيتا والغير مرتب يتراوح بين 50-60%، موقع الكربوهيدرات في الشكل الوراثي A, B حيث تكون غير معروفة ويمكن حدوثها في الموقع Ser -/Asn-x-Thr وتحديد موقع الاحماض الامينية الفرعية (جدول - 80) للاشكال الوراثية المختلفة.

**الوظيفة الفسيولوجية:** تلك بروتينات الشرش وظيفه حيوية لأنها تعمل كناقله للريتنول vitamin A لأن بيتا لاكتوكلوبولين يربط الريتنول في المنطقة المحبة للدهن لحمايته من الأكسدة ونقله خلال المعدة الى الامعاء الدقيقة حيث ينتقل الريتنول الى البروتين المرتبط معه الذي يملك نفس التركيب البنائي للبيتا - كلوبولين وبيتا لاكتوكلوبولين له القدرة ان يرتبط مع الجزيئات المحبة للدهن فان بيتا لاكتوكلوبولين يرتبط مع الاحماض الدهنية الحرة الذي تحفز تحلل الدهن مائيا lipolysis اللايبيز يثبط بواسطة الاحماض الدهنية الحرة.

### صفات بيتا لاكتوكلوبولين

1. الحجم الجزيئي: هناك فروقات في الوزن الجزيئي يعتمد على الطرق الفيزيائية ومدى الاختلافات في الاس الهيدروجيني ودرجة الحرارة فالوزن الجزيئي يكون 40770 على اساس الترسيب وحوالي 36000 على اساس الطرق الشعرية السطحية أو 17000 على اساس 20% كبريتات الامونيوم وسبب الانخفاض هو تفكك الجزيئة الى قسمين ويمكن منع التفكك بواسطة اضافة معادن ثقيلة مثل النحاس ليعطي وزن جزيئي 36000 وتفكك بيتا لاكتوكلوبولين في اس هيدروجيني منخفض 3,5 الى جزيئة احادية ذو وزن جزيئي 18000.
2. الارتباط: تفاعلات الارتباط للشكل A في اس هيدروجيني من 4,4-4,7 وجد ان 90% من الشكل A يكون جزيئة رباعية في هذا المدى من الاس الهيدروجيني حيث ان الشكل B لا يكون تجمع اكثر من جزيئة ثنائية فان خليط من الاشكال A, B يكون

جزئية رباعية والجزئية الرباعية للشكل ذو وزن جزيئي  $4 \times 35500$  كما ان نفس الارتباط للشكل A يكون جزئية رباعية.

3. التفكك: تفكك كلا الشكلين في اس هيدروجيني الى جزيئات ذات وزن جزيئي 17150 ولا توجد فروقات كبيرة في تفكك كلا الشكلين في اس هيدروجيني بين 2 و 4 لكن طرق قياس التشمت الضوئي وجدت هناك فروقات في كلا الشكلين حيث ان الشكل A اسرع تفكك من الشكل B وكذلك وجد بان الشكل C يائل الشكل B وليست الشكل A في تفاعلات التفكك والارتباط.

4. ثوابت الترسيب: ان ثوابت الترسيب لكلا الشكلين تكون متماثلة في اس هيدروجيني 7 (2,8) واس هيدروجيني 2,3 (2,3) حيث ان في اس هيدروجيني 4,6 فان الشكل A يعطي قيمة مرتفعة هي 4,9 من الشكل B (2,9) فالصفات الفيزيائية للاشكال الثلاثية تلعب دوراً مهماً في فصل بعضها عن البعض الاخر بطريقة الترسيب.

5. تركيب الاحماض الامينية: درست الفروقات التركيبية في الاحماض الامينية في الاشكال الوراثية لبيتا لاكتوكلوبيولين ذو الوزن الجزيئي 36000 (جدول-82).

جدول (82) الفروقات الاساسية بين الاشكال الوراثية للبيتا لاكتوكلوبيولين.

الحامض الاميني	الشكل A	الشكل B	الشكل C
حامض الاسبارتيك	32	30	30
حامض الكلوتاميك	50	50	48
الكلايسين	6	8	8
الانين	28	30	30
الفالين	20	18	18
المستدين	4	4	6

## 2. الفا لاكتالبومينات $\alpha$ -lactalbumins

يوجد في الحليب بشكل مركبات في جزئ الشرش ويشكل 20% من بروتينات الشرش في حليب الابقار و 3,5% من بروتين الحليب الكلي وهو البروتين الاساسي في حليب الام ويختلف مستواه في حليب الابقار الفرز من 70 - 150 ملغم \ 100 مل ويشكل 2,5% من البروتين الكلي في الحليب الفرز وهو ذو وزن جزيئي 14 كيلودالتون الى 16000 كيلودالتون وهو ثاني بروتين شرش اساسي في حليب الابقار وله دور حيوي في تخليق سكر

اللاكتوز، يوجد في حليب كل الاجناس اللبونه بنسب مختلفة، التسلسل الكامل للاحمض الامينية هو 123 حامض اميني، اكثر ثبات للحرارة من باقي بروتينات الشرش، دنتره الفا لاكتالبيومين ناتجة عن تداخل مجموعة السلفاهيدريل في بيتا لاكتوكلوبولين مع رابطة-S في الفا لاكتالبيومين كما يحصل له دنتره بواسطة اليوريا وتطراً عليه الدنتره بدرجة حرارة 70م لمدة 30 دقيقة ويرتفع محتواه في حالة الاصابة بمرض التهاب الضرع لان الغدة اللبنية تفرز كمية كبيرة من بروتينات الشرش، خالي من مجاميع SH الحرة مع ان محتواه مرتفع بالسستائين، محتواه منخفض في الحليب الخالي او الحاوي كمية قليلة من سكر اللاكتوز.

**التركيب الكيميائي للاحمض الامينية:** تركيب الاحماض الامينية لالفا لاكتالبيومين في حليب الابقار على اساس حامض اميني لكل جزيئة احادية ذات وزن جزيئي 15554 ونتروجين كلي 15,9% (جدول - 83)، والتركيب الكيميائي للاحمض الامينية غني في التيروسين (جدول - 78) وغني في الكبريت 1,9% الذي يوجد في السستين والمثيونين وهو خالي من السستائين SH وهو خالي من الفسفور أو الكربوهيدرات.

**الاشكال الوراثية:** يحتوي حليب الابقار الغربية فقط الفا لاكتالبيومين الا ان ابقار الزبو وابقار Drought master تفرز الشكل A, B، الشكل A خالي من الارجنين حيث ان الارجنين في الشكل A يستبدل بواسطة الكلوتامين او الكلوتاميك ويحتوي حليب الابقار والاعنام والماعز على الشكل A, B حيث يختلفان فقط في حامض اميني واحد في الموقع 10 حيث ان الشكل A يملك كلوتامين بينما الشكل B يملك ارجنين.

**جدول (83) تركيب الاحماض الامينية لالفا لاكتالبيومين في حليب الابقار.**

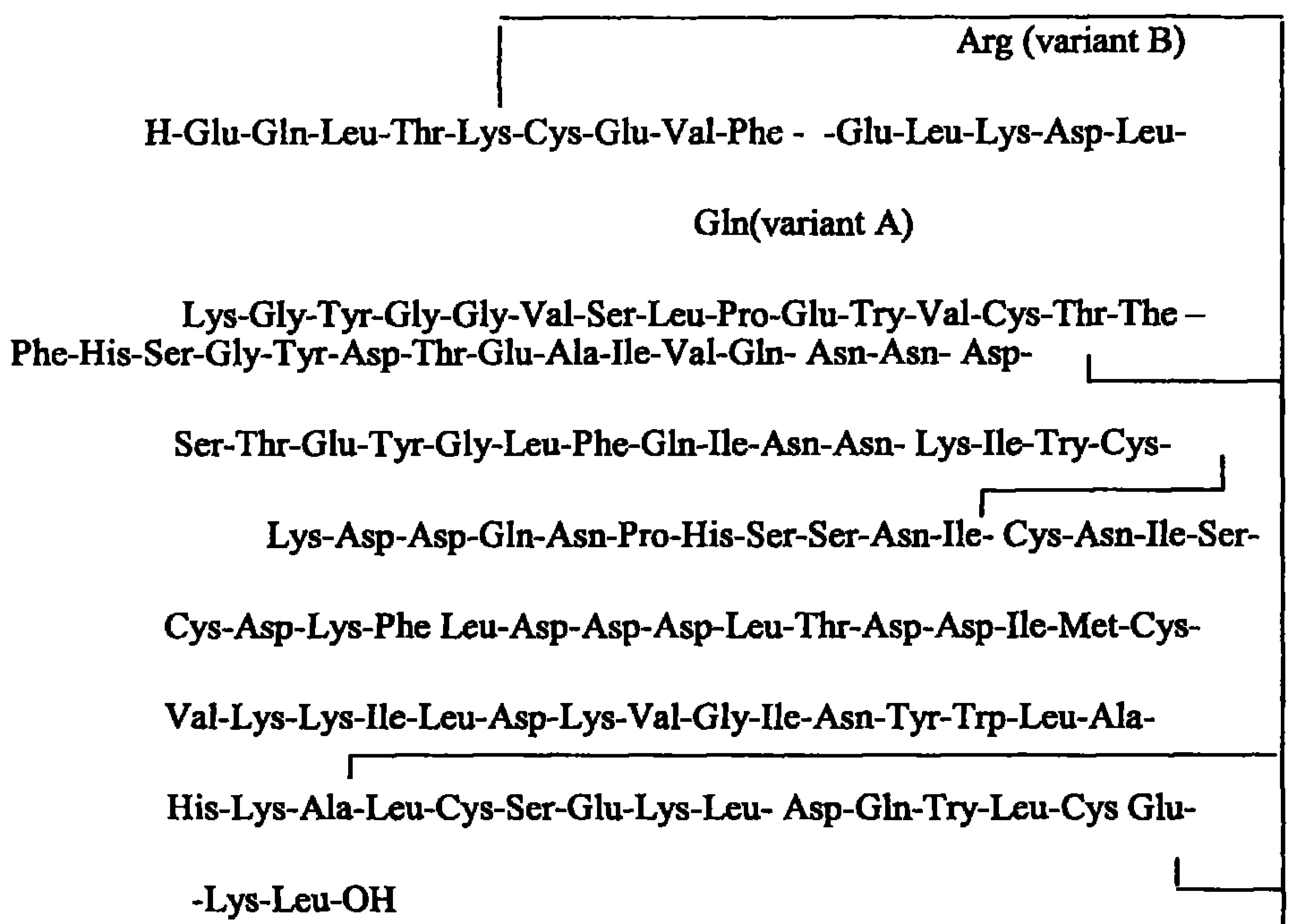
حامض اميني	%	حامض اميني	%	حامض اميني	%
كلايسين	6.6	ليوسين	13.7	كلوتاميك	13.6
الانين	3.7	فنيلائين	4.2	امونيا	15.2
سيرين	7.0	تيروسين	4.6	ارجنين	1.0
تربتوفين	7.0	تربتوفين	5.3	هستيدين	2.9
برولين	7.2	سستائين	4.1	لايسين	12.2
فالين	2.1	مثيونين	1.0		
ايزوليوسين	6.2	اسبارتيك	21.8		



بعض الاشكال الثانوية تحتوي مجاميع كربوهيدراتية مرتبطة تساهميا او مجاميع امينية او اواصر كبريتيد ثنائية والذي لا تشكل اكثر من 10% من الفا لاكتالبيومين وموقع مجاميع S في التسلسلات من 6-120 و 28-111 و 61-77 و 73-91.

### التركيب البنائي

1. التركيب البنائي الاولي: يحتوي التركيب البنائي الاولي 123 حامض اميني (الشكل-25) وهناك تشابه بين الفا -لاكتالبيومين وانزيم اللايزوزيم حيث يكون التركيب البنائي للالفا لاكتالبيومين ولايزوزيم بياض بيض الدجاج متشابه جدا ومن مجموع 123 حامض اميني في الفا -لاكتالبيومين فان 45 منها متماثلة الى انزيم اللايزوزيم و 23 متشابهة تركيبيا مثل Ser/ The, Asp/Glu.
2. التركيب البنائي الثانوي: يملك الفا -لاكتالبيومين تركيب بروتيني حبيبي متراص ويتالف من 26% حلزون الفا، 14% تركيب بيتا و 60% تركيب بنائي غير مرتب وهو تركيب ثابت.
3. التركيب البنائي الثلاثي: يكون مشابه الى اللايزوزيم ومن الصعب تبلوره بشكل مناسب.
4. التركيب الرباعي: يرتبط الفا لاكتالبيومين تحت بعض الظروف.



الشكل (35) تسلسل الاحماض الامينية في الفا لاكتالبيومين و اواصر الكبريتيد الثنائية وموقع استبدال الاحماض الامينية في الاشكال الوراثة.

الوظيفة الحيوية: يلعب دوراً مهماً في تخليق سكر اللاكتوز فأن انزيم تخليق سكر اللاكتوز يحفز الخطوة النهائية في التخليق الحيوي لسكر اللاكتوز وهو يتألف من وحدات بروتينية غير متشابهة هي الوحدة الفرعية A, B، البروتين A هو UDP-galactosyl transferase بينما البروتين B هو الفا لاكتالبيومين وعند غياب البروتين A، فأن البروتين A يعمل كإنزيم galactosyl transferase غير متخصص وهو ينقل الكالكتوز من UDP-galactose الى المستقبلات الا انه بوجود البروتين B، يصبح الانزيم متخصص وينقل الكالكتوز فقط الى الكلوكوز لتكوين سكر اللاكتوز، الفا لاكتالبيومين بروتين متخصص ويسيطر على تخليق سكر اللاكتوز بواسطة الفا لاكتالبيومين ويتاثر تركيز سكر اللاكتوز مع زيادة تركيز الفا لاكتالبيومين وحليب اللبائن البحرية خالي من الفا لاكتالبيومين ويعتبر الكالكتوز من المكونات الاساسية في الحليب كاحد مكونات اللاكتوز الذي يؤثر على الضغط الازموزي.

الكربوهيدرات: يحتوي الفا لاكتالبيومين جزيئة واحدة من الهكسوز امينامول بروتين، فأن 7% من الفا لاكتالبيومين موجود بشكل كلايكوالفا لاكتالبيومين وهو غير متجانس ويملك لغاية 15% كربوهيدرات مكونة من مانوز، كالاكتوز، كالاكتوز امين، نتروجين - اسيل حامض النيورامينيك.

ارتباط المعادن وقابلية الثبات الحراري: الفا لاكتالبيومين بروتين معدني لانه يرتبط مع ايون كالسيوم واحد لكل مول وهو يرتبط مع اربعة احمض امينية من الاسبارتيك في الفا لاكتالبيومين وجزيئة لايسين واحدة ويكون البروتين الحاوي كالسيوم ثابت بالحرارة وتعاد دنترته بعد الدنطرة الحرارية لأن الدنطرة تحدث بدرجة حرارة منخفضة وعند انخفاض الاس الهيدروجيني في الحليب الى 5 فأن حامض الاسبارتيك ياخذ بروتون مما يفقد فاعلية الارتباط مع الكالسيوم الايوني مما تحصل دنطرة البروتين الخالي من المعدن بدرجة حرارة منخفضة ولا تعاد دنترته عند التبريد.

### تأثير مرض التهاب الضرع على بروتينات الشرش

هناك زيادة معنوية في محتويات بروتينات الشرش في ابقار الهولستين والجرنسي مع زيادة عدد الخلايا الجسدية وهناك زيادة من 38-56% في بروتينات الشرش الكلية في الحليب المصاب مقارنة مع الاعتيادي، ان بروتين الشرش الرئيسي في حليب الابقار هو بيتا-لاكتوكلوبولين الذي ينخفض محتواه مع زيادة عدد الخلايا الجسدية كما يحصل انخفاض

محتوى الفا لاكتالبليومين مع زيادة عدد الخلايا الجسدية كما يتضاعف محتوى البروتينات المناعية في الحليب المصاب مقارنة مع الحليب الاعتيادي (جدول-65) وهناك زيادة في تركيز  $IgG_1$ ,  $IgG_2$  مع انخفاض تركيز  $IgM$ ,  $IgA$  في الحليب المصاب مقارنة مع الحليب الاعتيادي ومستوى البيومين مصل الابقار يرتفع او ينخفض بشكل يوازي عدد الخلايا الجسدية فالاصابة بمرض التهاب الضرع تسبب زيادة كبيرة في مستوى البيومين مصل الابقار في الحليب من 0,2 ملغم/مل في الحليب الاعتيادي الى 20 ملغم/مل في الحالات المرضية كما تزداد تركيز  $\alpha_2$ -macroglobulin والبروتيوز - ببتون في الحليب المصاب حيث ان مصدر  $\alpha_2$ -macroglobulin هو مصل الدم بينما مصدر البروتيوز - ببتون هو هدم الفا وبيتا - كيزينات بواسطة الانزيمات المحللة للبروتين ومن البروتينات الاخرى التي تتأثر بسبب الاصابة بمرض التهاب الضرع هي غلاف حبيبة دهن الحليب ومواد غلاف حبيبة الحليب الفرز حيث ان مواد غلاف حبيبة الدهن في الحليب المصاب تحتوي 11,5% اقل بروتين من مواد غلاف حبيبة الدهن من الحليب الاعتيادي ووضحت نتائج التحلل في مجال الهجرة الكهربائية وجود خمسة مكونات من اللبتييدات المتعددة في بروتين الحليب المصاب مقارنة مع ثلاثة مركبات في بروتينات غلاف حبيبة الدهن في الحليب الاعتيادي.

### طرق فصل بروتينات الشرش

يمكن الحصول على بيتا -لاكتوكلوبولين والفا لاكتالبليومين بشكل متبلور من الحليب حيث يحصل عليهما من الشرش المفصول من ترسيب الكيزين مع كبريتات الصوديوم او الامونيوم او مع حامض الهيدروكلوريك، الكبريتيك او كبريتات الامونيوم، ثلاثي كلورو حامض الخليك او حامض اللاكتيك وبعد ترسيب الكيزين بدرجة 40م بواسطة اضافة 200 غم من كبريتات الصوديوم لكل لتر حليب، فان الشرش الناتج يبرد الى درجة 25م وينظم الاس الهيدروجيني الى 2 مع 11 مولار حامض الهيدروكلوريك حيث يحصل ترسيب بروتينات الشرش ثم ترسيب بيتا لاكتوكلوبولين من المحلول بواسطة تنظيم الاس الهيدروجيني الى 6 مع 14 مولار من هيدروكسيد الامونيوم واطافة 200 غم من كبريتات الامونيوم لكل لتر حيث يحصل تبلور بيتا -لاكتوكلوبولين بواسطة الترشيح الغشائي مع الماء المقطر ثم ترسيب وتحليل مائي مناسب مع اس هيدروجيني 5,2، التقسيم بواسطة كبريتات الامونيوم يكون مشابهة تماما ماعدا ان الشرش يكون محضر بواسطة اضلفة 264 غم من كبريتات الامونيوم لكل لتر حليب بدرجة 20 م ثم ازالة البروتينات الاخرى بواسطة تنظيم الاس الهيدروجيني الى 3,5 بواسطة 1 مولار من حامض الهيدروكلوريك،

الاختلافات لتلك الطريقة هو ان طريقة فصل كبريتات الامونيوم اكثر مناسبة للشكل، يمكن فصل بيتا لاكتوكلوبيولين من الشرش الحامضي بواسطة اضافة 34,2 غم من حامض الخليك ثلاثي الكلور لكل لتر حليب لترسيب بروتينات الشرش الاخرى، فان الراسب الذي يحصل عليه من التقسيم الاول للشرش في فصل بيتا لاكتوكلوبيولين ليستعمل كمصدر لفصل الفا لاكتالبيومين، فان تنقية الفا لاكتالبيومين من راسب كبريتات الصوديوم الحامضية بواسطة عدم ترسيبة في المحلول الامونياكي الضعيف ثم يليه ترسيب لالفا لاكتالبيومين، فان الاس هيدروجيني 3,5 تزيل البيت لاكتوكلوبيولين ومن ثم ازالة البيومين المصل ثم ذوبانه واجراء ترشيح غشائي في اس هيدروجيني 6,6 والتبلور بواسطة اضافة كبريتات الامونيوم المشبعة ببطي، يمكن تنقية الفا لاكتالبيومين من راسب كبريتات الامونيوم في اس هيدروجيني 3,5 ثم ازالة المواد الملونة بواسطة التقسيم مع كبريتات الامونيوم، الطريقة البسيطة لفصل الفا لاكتالبيومين من 3% حامض الخليك ثلاثي الكلور ثم ذوبان الراسب مع 1 مولار هيدروكسيد الامونيوم وجعله 5\1 حجم الشرش الاصلي في اس هيدروجيني 7 ثم ازالة البروتينات الملونة بواسطة الترسيب بواسطة اضافة حجم مساوي من كبريتات الامونيوم المشبعة ويحصل ترسيب الفا لاكتالبيومين الموجود في الراشح بواسطة انخفاض الاس هيدروجيني الى 4 وتعتمد معظم طرق فصل بيتا لاكتوكلوبيولين على تحضيره ومن تلك الطرق هي:

1. طريقة باطر: اول طريقة استعملت لفصل بيتا لاكتوكلوبيولين من الحليب الفرز للابقار والجاموس باستعمال فوسفات الصوديوم بعد ازالة الكيزين بواسطة التحميض الى اس هيدروجيني 4,6.
2. طريقة سورنسين: وهي طريقة باطر مع بعض التحوير وتتضمن ازالة الكيزين في اس هيدروجيني الحليب بواسطة كبريتات الامونيوم بدلاً من الحامض خلال تحضير بيتا لاكتوكلوبيولين.
3. طريقة جاكوبسن: يمكن الحصول على بروتينات الشرش (بيتا لاكتوكلوبيولين، الفا لاكتالبيومين، البيومين مصل الدم) بواسطة التقسيم مع كبريتات الامونيوم.
4. طريقة اسجيفزج ودريري: وهي تتضمن استعمال كبريتات الصوديوم فانه بعد ازالة الكيزين بواسطة كيزينات الصوديوم عند تنظيم الاس هيدروجيني للشرش الى 2، فان الفا لاكتالبيومين والبيومين مصل الدم تترسب والذي يمكن ازلتها بسهولة من الشرش في اس هيدروجيني منتظم بينما بيتا لاكتوكلوبيولين يبقى ذائب ويمكن فصله باضافة الملح عند معاملة الشرش الى اس هيدروجيني 6.

5. طريقة ارمسترونغ وآخرون: وهي تتضمن تقسيم بيتا لاكتوكلوبيولين والفاكتالبليومين الذي اقترح بأن طريقة كبريتات الامونيوم طريقة مقنعة لتحضير بروتينات الشرش ثم درس تأثير الاس الهيدروجيني وتركيز الملح ودرجة الحرارة على كفاءة الفصل.

6. الترسيب الحراري: يمكن ترسيب بروتينات الشرش بواسطة الحرارة وجعلها غير ذائبة بإطء بواسطة تسخين الشرش في اس هيدروجيني قريب من نقطة التعادل الكهربائي أو الجهة الحامضية لأن تغيرات حرجة تحدث خلال تلك العملية فأن تسخين الشرش الحامضي على درجة حرارة على الأقل 90 م لمدة 10 دقيقة يعطي اقصى انتاج ممكن بينما الشرش الحلو يعطي انتاج جيد بواسطة التسخين في اس هيدروجيني بين 6, 6,5 مع ان المنتوج يحتوي تركيز عالي من المعادن مقارنة الى الشرش غير المحمض، ما لم ينظم الاس الهيدروجيني الى 4,6 قبل ازالة البروتين والراسب الناتج متماسك واكثر انفصال من الشرش غير المحمض حيث يحصل تسخين الشرش ثم تركه لترسيب البروتين ثم ازالة البروتين المترسب وغسل الخثرة الناتجة واعادة فصلها ثانية ثم تجفيفه الا ان المعامل الحديثة تستعمل طريقة الطرد المركزي عالي السرعة مثل جهاز التنقية والفصل لاجراء عمليات الفصل الاولى والثانوي.

7. اختلافات الحجم الجزيئي: من الطرق الشائعة الاستعمال لفصل بروتينات الشرش وهي الترشيح الفائق السرعة حيث تستعمل لانتاج 8% من بروتين الشرش العاملي وتستعمل مراحل متعددة وتعتبر من الطرق المهمة في تقسيم الشرش الى جزئين هما الجزء الاول غني بالبروتين والثاني منخفض محتوى البروتين ومن الطرق الاخرى هي الترشيح بالهلام وتعتبر من الطرق المختبرية لفصل مكونات المحلول وتستعمل تجاريا لفصل بروتينات الشرش حيث ان التركيب الهلامي يعمل كمنخل جزئي الذي في المركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض تكون قادرة على للدخول خلال التركيب الهلامي بينما الجزيئات البروتينية تبقى في حاله الذائبة المحيطة بالتركيب الهلامي حيث يحصل فصل الاجزاء مرتفعة ومنخفضة الوزن الجزيئي عن بعضها البعض الاخر.

أ. اقسام البروتيوز - ببتون: هي تلك البروتينات الذي تبقى ذائبة في اس هيدروجيني 4.6 بعد المعاملة الحرارية للحليب الفرز بدرجة 95 - 100 م لمدة 30 دقيقة لكن يمكن ترسيبها بواسطة 8-12% حامض الخليك ثلاثي الكلور ومكوناتها هي 3، 5، 8 سريع وبطيء طبقا لقابلية حركتها بواسطة الهجة في مجال كهربائي باستعمال هلام، المركب 3 يوجد فقط في بروتين الشرش بينما المركب 5 و 8 سريع وبطيء

تحدث في الكيزين والشرش ويمكن الحصول على اشكال نقية من تلك المركبات اما من الحليب الفرز المسخن أو غير المسخن بواسطة السيطرة على الاس الهيدروجيني باستعمال كبريتات الامونيوم، المركب 5 اقل ذوبان في كبريتات الامونيوم حيث ان المركب 8 سريع و 8 بطيء تبقى في المحلول المشبع مما تكون حساسة للحرارة وعمليات التصنيع المختلفة والذي تسبب دنترتها وفقد قابلية ذوبانها ثم انخفاض صفاتها الوظيفية فان تلك الصفات تعتمد على مصدر بروتينات الشرش سواء كان حامضي او حلو ومدة دنتر البروتين لأن الصفات الفيزيوكيميائية تتأثر بواسطة الوقت، درجة الحرارة والرطوبة النسبية لخصن المواد ونوع المعاملة الحرارية والاس الهيدروجيني والقوة الايونية الذي فيها المواد يمكن تسخينها ثم وقت الحجز وسرعة التبريد ثم عمليات التصنيع المختلفة مثل الترشيح الفائق والترشيح الغشائي ومعدات ميتافوسفات والترشيح بالهلام ثم تركيب بروتينات الشرش ومحتوى اللاكتوز والرماد والدهن.

ب. الكلوبيولينات المناعية: يتم فصلها من الشرش الخام بواسطة استعمال طريقة تقسيم كيزينات الامونيوم في اس هيدروجيني معين او ترسيب البروتين في اس هيدروجيني مع 50% كبريتات الامونيوم ثم اذابته في اس هيدروجيني 4,6 واعادة ترسيبه مع 25% كبريتات الامونيوم ثم اذابتها في اس هيدروجيني 6 ثم الترسيب مع 40% كبريتات الامونيوم او تحضر بشكل نقي بواسطة الهلام او التبادل الايوني الكروماتوگرافي او الشرش غير الذائب في 33% كبريتات الامونيوم.

### الصفات الفيزيائية والكيميائية لبروتينات الشرش

تعتمد الصفات الفيزيوكيميائية لبروتينات الشرش على طبيعة المنتج، طريقة العزل او الفصل المستعملة، التحويلات الكيميائية والفيزيائية، طريقة الصناعة، تركيب البروتين، التداخلات، مصدر الشرش، ظروف المعاملة الحرارية، ظروف الخزن، طرق تقييم الصفات ثم التطبيقات الغذائية (جدول 84) ومن مقارنه التراكيب الفيزيائية لبروتينات الشرش مثل بيتا لاكتوكلوبيولين والفا لاكتالبليومين مع الكيزينات الذي تبين عدة فروقات في الصفات الفيزيوكيميائية لبروتينات الشرش حيث ان بروتينات الشرش تحتوي تراكيز منخفضة من البرولين والاحماض الامينية المحبة للدهن وخالية من مجاميع الفوسفات استر والكربوهيدرات الا انها تحتوي تراكيز عالية من الاحماض الامينية الحاوية كبريت وبسبب التوزيع المنتظم للاحماض الامينية المختلفة على طول السلسلة حيث تفقد المحتوى

الحلزون مما تجعل البروتينات حساسة للحرارة وعمليات التصنيع المختلفة والذي تسبب دنترتها وفقد قابلية ذوبانها ثم انخفاض صفاتها الوظيفية فأن تلك الصفات تعتمد على مصدر بروتينات الشرش سواء كان حامضي أو حلو ومدة دنتر البروتين لأن الصفات الفيزيوكيميائية تتأثر بواسطة الوزن، درجة الحرارة والرطوبة النسبية لحزن المواد، نوع المعاملة الحرارية والاس الهيدروجيني والقوة الأيونية الذي فيها المواد يمكن تسخينها ثم وقت الحجز وسرعة التبريد ثم عمليات التصنيع المختلفة مثل الترشيح الفائق والترشيح الغشائي ومعقدات ميتافوسفات والترشيح الهلامي ثم تركيب بروتينات الشرش ومحتوى اللاكتوز والرماد والدهن.

1. التركيب الهلامي: قابلية انتشار البروتين لتكوين تركيب هلامي مع التسخين هي من الصفات الفيزيائية لدنتر البروتين وتفاعلات تجمع البروتينات، فأن التركيب الهلامي لبروتينات الشرش يختلف من شفاف مطاطي إلى طاع ومتجمع بصورة خاصة، فأن شفافية التركيب الهلامي يتكون من تراكيز منخفضة من البروتين 3-5% ودرجات حرارية منخفضة من 55-70م حيث يكون أكثر تجمع وعتامة بتركيز مرتفع 10% وحرارة عالية أكثر من 90م كما يكون شفاف عند القوة الأيونية المنخفضة إلا أن عمليات التصنيع تنتج نقاوة عالية للبروتين عندما تكون نسبة الدهن واللاكتوز والرماد منخفضة مع دنتر بروتينات الشرش منخفضة، الترشيح الغشائي يقلل محتوى المكونات غير البروتينية ويحسن نقاوة البروتين الذي تغير قابلية تكوين تركيب هلامي لبروتينات الشرش الممكنه فأن محاليل 5% من مركز بروتينات الشرش تعطي تركيب هلامي متماسك عند تسخين بدرجة 85م فالخليب الفرز المدعم 1,5% تكون

جدول (84) بعض صفات وتركيب بروتينات الشرش في الحليب.

قسم البروتين	الصفات	التركيب	عدد مناطق الهجرة في مجال كهربائي
بروتينات الشرش	جزء من بروتينات الحليب تبقى بعد إزالة الكيزينات	يحتوي كل بروتينات الشرش	أكثر من
بيتا كلوبيولين الغالاكتوبومين	بروتين شرش رئيسي في الحليب، قابلية ذوبانه قليلة في نقطة التفاعل للمحاليل الملحية المخففة	متجانس	منطقة واحدة

قسم البروتين	الصفات	التركيب	عدد ماطق الهجرة في مجال كهربائي
الغالاكتوبومين	البومين مبني على اساس قابلية الذوبان المالح ويعرف البروتين ب من انزيم تركيب اللاكتوز	متجانس	منطقة واحدة
البومين مصل الدم	مماثل الى البومين مصل الدم	متجانس	منطقة واحدة
الكلوبيولينات المناعية	مماثلة الى كلوبيولينات مصل الدم	مركب من IgG, IgM, IgA	منطقة قريبة من الاصل
بروتيوز - ببتون	ثابت بالحرارة ذائب بالحامض وفوسفوكلايكوبروتين	مركب من 3,8 سريع وبطيء	5 او اكثر
لاكتوفيرين	يرتبط مع 2مول حديد 1 مول بروتين ولا يوجد في الدم	-	-
ترانزفيرين	مماثل الى ترانزفيرين مصل الدم	متجانس	3 او اكثر

فيه بروتينات الشرش تركيب هلامي يشبه الكاسترد مع قوام بدون كسر عندما يسخن بدرجة 85 م لمدة خمسة دقائق، مركز بروتين الشرش من جبن الكوتج احسن من شرش جبن الجدر وكلاهما احسن من البومين البيض، التركيز المنخفض للبروتينات اساس لتكوين تركيب هلامي وزيادة التركيز عن الحد الأدنى يقلل وقت تكوين التركيب الهلامي مع زيادة درجة الحرارة الا انه بعد التسخين بدرجة اكثر من 90 م يحدث تكوين تركيب هلامي عند التبريد، الاس الهيدروجيني له تأثير على التركيب الهلامي ويزداد وقت تكوين التركيب الهلامي مع زيادة الاس الهيدروجيني عن 6 ويعتمد على الاس الهيدروجيني من 7-9، ترسيب بروتينات الشرش مع حامض الاوكزاليك يعطي صفات جيدة للتركيب الهلامي حيث ان 10% من التركيب الهلامي لبروتينات الشرش يملك صفات نسيجية مشابهة الى 15% لبيض البيض حيث يمكن تكوين التركيب الهلامي بواسطة إضافة الاملاح ونشاط الانزيمات والتغيرات في الاس الهيدروجيني او استعمال الحرارة والية تأثير الحرارة على التركيب الهلامي والذي تتضمن مرحلتين هما الاولى هي دنثرة بروتينات الشرش ثم تجمع تلك البروتينات ثم ارتباط الماء والتداخل بين البروتينات ذاتها لأن التسخين يجعل التركيب الفيزيائي الثنائية والثلاثية ضعيفة مما يؤدي ذلك الى تحطيمها مع تغير تركيب البروتين ففي المرحلة الاولى من الدنثرة فان معظم جزيئات البروتين تصبح مدنثرة لان الدنثرة تؤدي الى زيادة كمية الماء المرتبط الى البروتين فانه يحصل التداخل بين بروتين - بروتين مما يجعل البروتينات لها



القدرة للارتباط بالماء مما تكون تركيب هلامي وعندما التداخل يكون قوي فان الماء يطرد من البروتين الا ان استعمال الحرارة سوف يضعف الاواصر الهيدروجينية ويسمح لتداخل الماء مع المجاميع المشحونة الا انه في بعض درجات الحرارة فان قوى التجاذب تكون ضعيفة مما تمنع او تقلل تداخلات الماء مع البروتين وبالتالي يسبب دنثرة الجزيئة ويزيد من قوة ارتباط الماء.

2. صفات الخفق وتكوين الرغوة: بروتينات الشرش جيدة في تكوين الرغوة الذي يحسن من صفات الخفق لان صفة قابلية الخفق وتكوين الرغوة تعتمد على قابلية البروتين للذئثرة، فالعوامل التركيبية الذي تقلل من تجمع البروتين لها تأثير حساس على صفات قابلية الخفق وتكوين الرغوة ومن تلك العوامل هي المعاملة الحرارية، قابلية ذوبان البروتين، دنثرة البروتين، المواد لصلبة الكلية، الاس الهيدروجيني، محتوى الكالسيوم، محتوى الدهن، جهد الأكسدة والاختزال، السكروز، نوع الشرش، طريقة تحضير بروتينات الشرش، تركيز الكالسيوم، الفوسفات، التحليل المائي للبروتين وبعض المواد الكيميائية مثل المواد الحافظة للمسطح والعوامل المختزلة ومن العوامل اعلاه نستنتج ما يلي:

1. اختلاف الطرق المختبرية المستعملة لقياس تكوين الرغوة تسبب تغير في تركيب البروتين.
2. زيادة المواد الصلبة الكلية مثل محتوى البروتين يحسن قابلية تكوين الرغوة لبروتينات الشرش.
3. الاس الهيدروجيني للمحلول له تأثير على قابلية الخفق وتكوين الرغوة.
4. دور الكالسيوم في مركز بروتينات الشرش خلال عمليات الخفق وتكوين الرغوة لان اضافة الكالسيوم له تأثير على قابلية تكوين الرغوة.
5. تأثير العوامل المختزلة على تكوين الرغوة بينما العوامل المؤكسدة تزيد من تكوين الرغوة.
6. اضافة السكروز له تأثير على مركز بروتين الشرش لتكوين الرغوة الا انه يسبب انخفاض الريع بينما محتوى اللاكتوز له تأثير على تكوين الرغوة.
7. دنثرة بروتينات الشرش بواسطة التسخين المتوسط قبل تكوين الرغوة ناتج عن تحسين صفات الخفق وتكوين الرغوة وتكوين الرغوة عامل مهم لتكوين المستحلب لان دمج الهواء الى الحالة السائلة يكون مساويا تماما الى الحالة التي تحصل عند خلط الماء والدهن لأن جزيئة الماء تكون محاطة بفقااعات هوائية صغيرة فالهواء غير قطبي

ما يزيد الشد السطحي والطاقة السطحية فالمواد المستحلبة تزيد قابلية خلط الماء مع الدهن مما تخفض الطاقة السطحية الداخلية حيث ان البروتينات تكون مستعملة لتكوين رغوة ثابتة تحتاج عدد من الصفات المتساوية لتكوين المستحلب ويجب ان تكون للبروتين قدرة انتشار سريعة على السطح الداخلي بين الماء والدهن لخفض الشد بينهما وهناك ثلاثة عوامل رئيسية لها تاثير على قابلية ثبات الرغوة هي الجاذبية، الضغط الشعري والاضطراب الميكانيكي الذي تسبب انخفاض قابلية الثبات بينما اللزوجة السطحية والطبقات المزدوجة الكهربائية وتأثير كبس - مارانكولي.

3. قابلية الذوبان: قابلية ذوبان بروتينات الشرش المحضرة بالترشيح الغشائي أو الهلام تكون مرتفعة نسبيا حيث تتراوح قابلية الذوبان من 88-100% لبروتينات الشرش المحضرة بالترشيح الفائق الا ان المحضرة بطرق الترسيب او تكوين معقدات تكون ذو قابلية ذوبان منخفضة وقابلية الذوبان المرتفعة تعتمد على الاس الهيدروجيني، فأن ازالة هكساميتا فوسفات بواسطة التبادل الايوني او الترشيح بواسطة الهلام الذي يحسن من قابلية البروتينات، المعاملة الحرارية خلال عمليات التصنيع لبروتينات الشرش لها تأثير على قابلية الذوبان، يجب العناية التامة خلال تسخين الحليب، التحريك والاس الهيدروجيني لتجنب دنثرة بروتينات الشرش الذي تقلل قابلية الذوبان في اس هيدروجيني بين 3-8 الا انه في اس هيدروجيني من 4-5 تفقد قابلية الذوبان حيث ان الحليب المحفف تكون قابلية ذوبانه 90% في اس هيدروجيني من 3-8 بينما بروتينات الشرش الناتجة بواسطة التبادل الايوني السيليلوزي تكون 98% في اس هيدروجيني من 3-8% وحوالي 35% في اس هيدروجيني 4,5 الا ان قابلية الذوبان لمركز بروتين الشرش لا يتغير بالترشيح الهلامي او التجفيف بالرداذ الا ان البسترة تسبب دنثرة 20% من بروتينات الشرش، بروتينات الشرش اكثر حساسية للدنثرة الحرارية في اس هيدروجيني مرتفع من كلوريد الكالسيوم 0,03 مولار لتحفيز الدنثرة بينما بروتينات الشرش المحضرة بواسطة التسخين الحراري منخفضة واس هيدروجيني منخفض تكون 78% و 51% عند التسخين في اس هيدروجيني 3,5 فالتركيز الاولي يزيد استعادة البروتينات الا انه يقلل قابلية الذوبان، بروتينات الشرش المحضرة بواسطة معقد الحديد وكاربوكسي مثيل سليولوز او ميتا فوسفات تعتمد على الاس الهيدروجيني.

4. صفة الاستحلاب: هي امتزاج خليطين مع بعضهما البعض الاخر ليس هما قابلية الامتزاج حيث تقل الطاقة الحرة عند مسافة الاتصال بينهما قليلة أي زيادة في المساحة السطحية الداخلية وخلط الدهن مع الماء تستعمل الفوسفوليبيدات لان الاحماض الدهنية

في الفوسفوليبيدات تكون غير ذائبة باماء الا انه تكون ذائبة في الدهن بينما الفوسفات استر مقلك شحنات ذائبة فقط باماء حيث ان جزء من الجزيئة يرتبط الى الدهن بينما الجزء الاخر يبقى مرتبط باماء فامواد المستحلبة اكثر طاقة من امواد غير المستحلبة لأن الاستحلاب يكون غير ثابت وتكوين الاستحلاب يحتاج طاقة مساوية الى الطاقة السطحية الداخلية عند تكوينه، توزيع حجم الاستحلاب يكون وظيفة اساسية لطريقة التجنيس والتركيز وعندما امواد المستحلبة تخلط مع اماء والدهن الذي يمر خلال صمام المجنس تحت ضغط عالي فإن الاحتكاك يسبب انتشار الدهن بشكل قطيرات صغيرة مع اماء ويمكن الاستفادة من البروتينات كمواد مستحلبة حيث يحصل امتصاص جزيئة البروتين في السطح الفاصل بين اماء والدهن لان البروتينات الذائبة اكثر صفة استحلاب من البروتينات غير الذائبة فالعوامل المؤثرة على دفرة البروتين تسهل من تكوين الاستحلاب بسبب زيادة الغشاء السطحي الداخلي مما تزيد مقانة السطح وبالتالي تؤدي الى زيادة قابلية ثبات المستحلب لان صفا الخفق وتكوين الرغبة والاستحلاب تعتمد على قابلية انتشار البروتين على السطح بين الدهن واماء ولا تعتبر بروتينات الشرش مواد مستحلبة فعالة لانها لا مقلك توازن بين المجاميع المحبة وغير المحبة للماء فالمجاميع المحبة وغير المحبة للماء تعزى الى التركيب الفيزيائي لبروتينات الشرش، الامدصاص السطحي لبروتينات الشرش على حبيبات الدهن يعتمد على الاس الهيدروجيني وقابلية الثبات الحراري تقل مع اضافة كلوريد الكالسيوم، فإن البروتينات الغروية تقل فيها صفة الامدصاص للدهن ففي الاس الهيدروجيني 7، فإن بيتا لاكتوكلوبولين والفا لاكتالبيومين تكون متمصة انتخابيا، انخفاض الاسر الهيدروجيني يزيد امدصاص الفا لاكتالبيومين الا انه يقلل امدصاص بيتا لاكتوكلوبولين ومن تلك نستنتج ما يلي:

1. العوامل التركيبية والتصنيعية الذي تغير من صفات الخفق وتكوين الرغبة مركز بروتينات الشرش لها تأثير على صفات الاستحلاب.
2. صفة الاستحلاب تعتمد على الظروف المستعمله لتكوينه حيث يحدث الاستحلاب في خلاطات او مجنسات او مولدات حيوية عالية ومن التغيرات التركيبية هي مصدر الدهن، صفات الدهن، نسبة البروتين الى الدهن، الاس الهيدروجيني، القوة الايونية، امواد المستحلبة المضافة وهناك علاقة بيت قابلية الذوبان للبروتينات وقابلية تكوين الرغبة وثبات المستحلب الا ان الحرارة لها تأثير سالب على صفات الخفق، قابلية الذوبان والاستحلاب بدرجات حرارية 70م او اكثر بينما اللزوجة والارتباط باماء

تزداد مع زيادة المعاملة الحرارية عن 70م وصفة الاستحلاب لبروتينات الشرش اقل من الكيزينات ولكن اكثر ثبات منها .

5. الارتباط بالماء: يعتبر التداخل بين الماء والبروتينات من العوامل المهمة لتركيب البروتينات وكذلك سلوك البروتينات في الاغذية حيث يرتبط الماء مع نفسه خلال اواصر هيدروجينية وعند وضع البروتينات في الماء فإن تلك الجزيئات تكون ذائبة فيه بسبب التداخل بينهما مما يخفض الطاقة الحرة حيث ان طبيعة التداخلات تكون معقدة وهي بنفس الوقت مهمة في تركيب وصفات البروتينات، فالبروتينات تحتوي عدد من الاحماض الامينية الذي يملك مجاميع جانبية تحتوي شحنات كهربائية في اس هيدروجيني معين، فإن التداخل بين الماء وتلك المجاميع المشحونه يكون قوي مع الطاقة 5 كيلو سعرة حيث ان 4-7 جزيئات ماء ترتبط مع كل حامض اميني مشحون، البروتينات تحتوي احماض امينية الذي يملك سلاسل جانبية قطبية الا انها لا يملك شحنات فلا يحصل تداخلها مع الماء لان الماء يتداخل مع الجزيئات القطبية فقط.

6. اللزوجة: لزوجة مركز بروتينات الشرش المحضر بالترشيح الفائق تكون منخفضة نسبيا حوالي 100 سنتي بويز ولا تكون مشكله خلال الضخ وعمليات التصنيع عندما التركيز 40% مواد صلبة مقارنة الى 45% بينما المحضر بواسطة الحرارة في اس هيدروجيني منخفض تكون ذات لزوجة عالية 4000 – 36800 سنتي بويز .

### العوامل المؤثرة على الصفات الفيزيوكيميائية لبروتينات الشرش

1. العوامل التركيبية: تتضمن تركيب الشرش الذي يتأثر بواسطة العمليات المختلفة مما يؤثر ذلك على الصفات الفيزيوكيميائية الذي لها علاقة بالعوامل التركيبية التالية:

أ. تركيب الشرش: هناك نوعين اساسية من الشرش هما الشرش الحامضي من صناعة جبن الكوتج أو الكيزين والشرش الحلو أو شرش المنفحة من صناعة الجبن وكمية شرش المنفحة المتوفر في العالم اكثر من الشرش الحامضي ومكونات الشرش مرتبطة طبقا لانخفاض تركيزها وهي لاكتوز، مركبات نيتروجينية (بروتين، ببتيد وحمض امينية)، رماد ودهون، بروتينات الشرش الاساسية هي بيتا لاكتوكلوبيولين، الفا لاكتالبيومين وهي تشكل 80% من بروتينات الشرش الكلية ومن البروتينات الاخرى هي البيومين مصل الدم، الكلوبيولينات المناعية، بروتينوز – ببتون. كيزينات ذائبة وانواع مختلفة من البروتينات الثانوية هي الانزييمات واللاكتوفيرينات فامكونات

المعدنية الرئيسية في الشرش هي الكالسيوم، الفسفور، الصوديوم والبوتاسيوم من الاختلافات والتباينات التركيبية بين الشرش الحامض والحلو هي ان الشرش الناتج عن المنفحة يملك اس هيدروجيني مرتفع، اكثر مواد صلبة، بروتين ودهون واقل كالسيوم والفسفور من شرش الكيزين وجبن الكوتج، وهناك تباين في محتوى النتروجين غير البروتيني، فالشرش الحلو يملك تركيز عالي من الببتيد والاحماض الامينية من الشرش الحامضي بسبب التحليل المائي للبروتين بفعل المنفحة، الاسباب لاولية للتباينات التركيبية للشرش هي طرق صناعة الجبن والكيزين ثم التباينات الفصلية، التغيرات في طرق صناعة الجبن بسبب اختلافات في مكونات البروتين، اللاكتوز، المعادن والمركبات النتروجينية منخفضة الوزن الجزيئي، عملية صناعة الكيزين لها تأثير على المكونات الرئيسية، الفروقات في كمية اللاكتوز، الرماد، الكالسيوم، الفوسفات ثم الكلوريد يمكن ملاحظتها بين شرش الكيزين لحامض اللاكتيك والكبريتيك كما ان محتوى البروتين واللاكتوز تتأثر بواسطة فصول السنة.

ب. تركيب بروتين الشرش: يتأثر تركيب بروتين الشرش بصورة مباشرة بواسطة طرق الفصل والتقسيم لتلك البروتينات ويكون بروتين الشورس موازي للشرش نفسه وهناك مدى واسع في التريب يتراوح من 29-95% بروتين، 1-18% رماد و 1-9% دهن (جدول 85).

جدول (85) التركيب الكيماوي لبروتين الشرش محضر بطرق مختلفة.

المكون	ترشيح فائق	معقد بيتا فوسفات	ترسيح هلامي
% بروتين	56.5	55.3	41.9
% لاكتوز	27.2	13.5	24.09
% رماد	3.4	13.7	11.5
% نتروجين غير بروتيني	4.8	1.2	4.9
% دهن	7.3	3.3	0.8

2. المعاملات الحرارية: من العوامل الرئيسية التي لها تأثير على الصفات الفيزيوكيماوية لبروتينات الشرش في عمليات تصنيع منتجات الالبان فالحرارة المعتدلة من 60-70م ناتجة في دنتر بروتينات الشرش بدرجة الحرارة العالية، فأن الدنتر تعتمد على العوامل التركيبية وتجمع البروتين، دنتر بروتينات الشرش تتضمن تداخلات جزيئية مثل

الأواصر الهيدروجينية والمحبة للدهن حيث أن خطوة تجمع البروتينات تتضمن رابطة الكبريتيد الثنائية وتصنف بروتينات الشرش حسب انخفاض حساسيتها للذئرة الحرارية في الحليب وهي الكلوبوليولات المناعية والبيومين المصل البقري، بيتا لاكتوكلوبولين، ألفا لاكتالبليومين إلا أن الذئرة الحرارية خلال صناعة مركبات بروتينات الشرش من الصعب تقديرها لأن المركب يختلف عن الحليب ويتغير مع كل خطوة في التصنيع أي أن مدى ذئرة بروتينات الشرش يقدر بواسطة قابلية الذوبان، مكونات الشرش الرئيسية مثل الغالاكتالبليومين وبيتا لاكتوكلوبولين خلال التسخين لشرش الجبن مشابه إلى الحليب الفرز وزيادة تركيز المواد الصلبة الكلية يقلل من سرعة ذئرة البروتين خلال تسخين الشرش وهذه الظاهرة أكثر علاقة إلى انخفاض سرعة ذئرة بيتا لاكتوكلوبولين مع زيادة المواد الصلبة الكلية إلا أن سرعة الذئرة الحرارية لآلفا لاكتالبليومين تعجل مع زيادة المواد الصلبة الكلية وتركيز اللاكتوز المرتفع في الشرش يقلل من سرعة ذئرة البروتين بالحرارة كما تحصل أقل ذئرة للبروتين بواسطة تسخين في أس هيدروجيني حامضي قريب من نقطة التعادل الكهربائي إلا أن آخرون وجدوا بأن ذئرة بروتين الشرش منخفضة في أس هيدروجيني من 6-7 فالكالسيوم من المعادن الحرجة في الشرش الذي لها تأثير على الذئرة الحرارية وتفاعلات تجمع البروتينات.

3. فصل وتقسيم بروتينات الشرش: الطرق التكنولوجية الحديثة في صناعة مركبات بروتينات الشرش من الشرش بواسطة التقسيم، الفصل، الفصل الجزيئي ويمكن توضيحها كالآتي:

- أ. التقسيم الغشائي: ويتضمن ترشيح فائق، ضغط ازموزي عكسي، تحليل غشائي كهربائي، تحليل غشائي بالهلام حيث تختلف بروتينات الشرش في تركيبها وصفاتها.
- ب. الترسيب مع المواد الكيميائية: تتضمن ميتافوسفيت كاربوكسي مثيل سليولوز وحامض متعدد الأكريليك، الحديد والكحول (جدول 86).

جدول (86) تأثير الظروف المختلفة للفصل على صفات بروتينات الشرش.

العملية	1	2	3	4	5
معقد ميتا فوسفيت	5.5	73.1	37	-	-
تحليل غشائي كهربائي	6.6	91.1	41	632	37.5

العملية	1	2	3	4	5
ترشيح فائق	5.8	77.3	40	453	23.0
تريخ هلامي	7.0	90.2	42	680	22.0
معقد كربوكسي مثيل سليولوز	6.5	80.9	64	400	Zero
معقد فوسفيت الحديد	5.0	26.9	34	560	14.0

حيث ان 1 = الاس الهيدروجيني لمحلل 5% -2 قابلية الذوبان في اس هيدروجيني 6 (%) =3 سعة الاستحلاب (غمدهن غم بروتين 4- تكوين رغوة (%) ريع) =5 قابلية ثبات الرغوة (مل).

4. الفصل الكهربائي والكروماتوغرافيا: تتضمن الترشيح بالهلام، التبادل الايوني، المواد ملصة المثالية، طرد مركزي عالي السرعة، تركيز الرغوة، الترسيب الحراري، طرق اختبار صناعة مركبات بروتينات الشرش هي من الطرق الغشائية مثل الترشيح العالي، الضغط الازموزي ونقاوة البروتين يمكن تحديدها بواسطة اختبار بعض الطرق المبنية على اساس تكوين الرواسب والمعقدات، الا ان تلك الطرق تعاني من مشاكل لها علاقة بالمواد الملوثة مما يجعلها غير مناسبة للاغراض التجارية.
5. صناعة الجبن او الكيزين: طريقة صناعة الجبن او الكيزين من العوامل التي لها تأثير على الصفات الوظيفية لبروتينات الشرش ولها تأثير على تركيب بروتينات الشرش ومن العوامل المؤثرة عليها هي:

- أ. تأثير المنفحة: التحلل المائي للبروتين بواسطة المنفحة له تأثير على تركيب وصفة منتجات بروتينات الشرش مما تغير من تركيز مركبات النتروجين غير البروتينية والشكل التركيبي للبروتين ثم صفاته ومن البروتينات الأكثر حساسية لهجمة الرنين هو البيومين مصل الابقار، الكلوبيولينات المناعية بينما بيتا لاكتوكلوبيولين والفا لاكتالبيومين أكثر مقاومه للتحلل المائي للبروتين بواسطة المنفحة فانزيات المنفحة والانزيات المجهرية مثل البروتينيز مقاومه نسبيا للحرارة في اس هيدروجيني منخفض.
- ب. البادي: تأثير البادي على تركيب وصفات بروتينات الشرش يكون قليل ويمكن تلخيص ذلك بما يلي:

1. نشاط عالي للأحياء المجهرية في البادي، فإن زيادة كمية البادي تزيد من تغير تركيب البروتين بسبب زيادة الكالسيوم والفوسفات في الشرش.
2. تختلف بكتريا حامض اللاكتيك في نشاط التحلل المائي للبروتين يعزى الى نشاط البروتينيز في بروتينات الشرش.
3. استعمال بادي منظم الاس الهيدروجيني لتنمية الاحياء المجهرية له تأثير على التركيب الايوني للشرش.

ج. اضافة كلوريد الكالسيوم: يضاف كلوريد الكالسيوم الى الحليب مثل صناعة الجبن لتقليل الفقد الحاصل بسبب العوامل الفصلية الذي تزيد من لزوجة الشرش الا ان تأثير الكالسيوم على الصفات غير معلوم.

6. عوامل التعقيم: عمليات التعقيم في صناعة المواد البروتينية عامل مهم لأن التلف الميكروبي يزيد التحلل المائي للبروتين والذي له تأثير على الصفات الوظيفية للبروتين.

### بروتينات الحليب الثانوية Minor milk proteins

بالاضافة الى الكيزينات وبروتينات الشرش يحتوي الحليب على العديد من البروتينات الثانوية منها 60 انزيم طبيعي مثل اللايبيزات والبروتينيزات والفوسفاتيزات واللاكتوبيروكسيديزات المهمة من الناحية التكنولوجية بالاضافة الى ذلك اهميتها أو فعاليتها الحيوية بالاضافة الى البرتيوز-ببتون، اللاكتوفيرين، ترانزفيرين، بروتينات غلاف حبيبة الدهن  $\beta_2$ -microglobulins,  $\alpha$ -glycoproteins, ceruloplasmin والمواد النتروجينية غير البروتينية الذي تتضمن الاحماض الامينية الحرة، بعض الفيتامينات، اليوريا، حامض اليوريك، الامونيا، كرياتينين والكرياتين (جدول - 87).

جدول (87) بعض صفات البروتينات الثانوية في حليب الابقار

البروتين	الكتلة الجزيئية دالتون	ملغم \ لتر	المصدر
Igs	$10 \times 10^6 - 10 \times 10^4$	200	الدم، الضرع
BSA	66433	400 - 100	الدم
$\beta_2$ -microglobulins	11636	9,5	monocytes
Osteopontin	60 000	10-3	الضرع
Proteose-peptone 3	28000	300	الضرع



المصدر	ملغم \ لتر	الكتلة الجزيئية دالتون	البروتين
-	10-6	30000	Folate-binding protein
الدم	16	52000	VitaminD-binding protein
-	0,2- 0,1	43000	VitaminB <sub>12</sub> -binding protein
الضرع	8-4	14577	Angiogenin-1
الدم	-	17000\68000	Kininogen
الضرع	350-20	82000	Lactoferrin
الدم	-	77000	Transferrin
الضرع	-	132000	Creuloplasmin
الدم	20	40000	Acid glycoprotein
الضرع	6	66000	Prosaposin
الدم، الضرع	قليلة جدا	مختلف	Enzymes
-	-	14522	Angiogenin-2

1. الكلوبولينات المناعية Immunoglobulins: يحتوي الحليب من 0,6-1 غم \ لتر والذي تشكل 3% من النيتروجين الكلي و 2% من بروتين الحليب الكلي و 60% من البروتين الكلي في اللبأ ويصل تركيزه الى 100 غم \ لتر في اللبأ الذي يقل بعد 5 ايام من الولادة وهي بروتينات معقدة جدا وهناك خمسة اصناف منها هي IgM , IgE , IgD, IgG, IgA ذات صفات مختلفة (جدول-88) وهي مجموعة غير متجانسة من البروتينات بسبب تركيبها بواسطة عدد كبير من الخلايا لأن كل خلية تنتج تسلسل مختلف من الاحماض الامينية وهي مهمة لانها تعطي الجسم المناعة ضد الامراض لان الاجسام المضادة في الجسم الذي يتركب بواسطة الجينات المضادة

جدول (88) بعض صفات الكلوبولينات المناعية.

IGM	IGG	IGE	IGD	IGA	الصفة
0.4-2.1	7.0-25.0	0.0004	0.2-0.3	1.0-4.5	المدى
7.0	80.0	0.001	1.0	12.0	% من الكلوبولينات
9.0	1.2	2.0	1.9	1.6-7.2	وزن جزيئي
19.0	7.0	8.0	7.0	9.2	معامل ترسيب
12.0	3.0	12.0	13.0	8.0	% كربوهيدرات

IGM	IGG	IGE	IGD	IGA	الصفة
5.0	1.0	1.0	1	1-2	عدد الجزيئات الاحادية
Mμ	$\gamma^4\gamma^3\gamma^2\gamma^1$			A <sub>2</sub> ,α <sub>1</sub>	سلاسل ثقيله
κ,λ	κ,λ	κ,λ	κ,λ	K,λ	سلاسل خفيفة

وهي تتألف من نوعين من السلاسل الببتيدية هي السلاسل الضعيفة ذو الوزن الجزيئي 22400 والسلاسل الثقيله الذي تتكون من السلاسل γ كما ذات الوزن الجزيئي 52000 والسلاسل α الفا ذو الوزن الجزيئي 52000-56000 السلاسل ميو

μ ذو الوزن الجزيئي 69000 وكل من السلاسل الثقيله والخفيفة مؤلفه من تسلسل ثابت نسبيا او متغير، بعضها يوجد بشكل جزيئة احادية وكل جزيئة تتكون من اربع سلاسل ببتيدية مرتبطة بواسطة رابطة S-S والبعض الاخر بشكل جزيئات ثنائية او خماسية مركبة من وحدات احادية لببتيد رباعي بينما تتكون السلسلة الخفيفة من نوع كابا وملتا λ ذو وزن جزيئي ويختلف تركيز الكلوبويولينات المناعية مع اختلاف الاجناس ومرحلة الحلب (جدول -89) وتعتبر من البروتينات الغروية في الحليب بسبب تخليقها الوراثي وعدم تجانسها ووظيفتها.

جدول (89) تركيز الكلوبويولينات المختلفة في اللبأ والحليب.

IGSC	IGM	IGG	IGA	
2.1	1.6	0.4	17.8	لبأ انسان
-	0.1	0.4	1.0	حليب انسان
-	32.0	58.7	10.7	لبأ خنزير
-	0.3	3.0	7.7	حليب خنزير
0.2	4.2	-	3.9	لبأ ابقار
0.05	0.05	-	0.14	حليب ابقار

1. التركيب البنائي: توجد بشكل حرف Y احادي الجزيئة مكون من اثنان من السلاسل الخفيفة ذو الوزن الجزيئي 23000 واثنان من السلاسل الثقيلة ذو الوزن الجزيئي 50000 - 75000 مرتبطة بواسطة روابط كبريتيدية بعضها مكون من جزيئات متعددة من 2-5 مثل الوحدات الاحادية للببتيد الرباعي الذي تحمل بالاضافة الى السلاسل الخفيفة والثقيلة قليل من السلاسل الببتيدية الصغيرة J ذو الوزن الجزيئي

15000 ان الاشكال IgE, IgD, IgG موجودة بشكل جزيئات احادية اما IgM فهي توجد بشكل جزيئات خماسية و IgA اما بشكل جزيئات احادية او ثنائية فالجزيئات الثنائية من IgA تحمل سلسلة ببتيدية اخرى تعرف بالمركبات الافرازية Sc ذو الوزن الجزيئي 60000 الذي تمنع تثبيط البروتينات للجزيئة الثمائية تساعد في نقل البروتينات الى الانابيب الفارزة فالجزيئة الاحادية للببتيد الرباعي تحمل اثنان من الببتيدات الذي تعود الى السلاسل الخفيفة واثنان من نوع خاض للسلسلة الثقيلة وكل سلسلة خفيفة مرتبطة بواسطة رابطة S-S المتداخلة بين الانواع المختلفة من نفس سلسلة الببتيد في نهاية كل سلسلة ببتيدية ثقيلة وخفيفة مع تركيب ثلاثي مميز بواسطة عدة عقد كل عقدة مكونه من منطقة انبوية وان نهاية الطرف الاميني من كل سلسلة ببتيدية تقع الى جهة نهاية الذراع للشكل Y بينما الطرف الكربوكسيلي الى جهة الجذر للشكل Y وتتكون السلاسل الخفيفة من نوعين هما  $\lambda$  ,  $\kappa$  الى جهة الطرف النتروجيني من كل سلسلة خفيفة وهناك منطقة متغيرة الذي فيها التسلسل للاحماس الامينية يختلف عن الجزيئات حتى بين السلاسل الخفيفة من نوع خاص حيث يتبع المنطقة المتغيرة على الطرف الكربوكسيلي بواسطة منطقة ثابتة مع تسلسل احماس امينية متماثلة في السلاسل الخفيفة من تلك النوع. السلاسل الثقيلة مكونه من خمسة اصناف رئيسية هي  $\alpha, \delta, \zeta, \gamma, \mu$  بعضها يتكون من اقسام فرعية مثل  $\alpha^1, \alpha^2, \gamma^1, \gamma^2, \gamma^3, \gamma^4, \mu^1, \mu^2$  وكل سلسلة ثقيلة تملك منطقة متغيرة او ساكنه قريبه من نهاية الطرف النتروجيني وعدد من المناطق الثابتة الى جهة الطرف الكربوكسيلي، الجزيئة الاحادية من الكلوبيولينات المانعة تملك جوانب مرتبطة بالجينات المضادة كل واحد منها يتكون بواسطة تداخل بين المناطق المتغيرة والمناطق الساكنه من طرف واحد من الشكل Y وكل منطقة متغيرة تحتوي عدد من مناطق متغيرة اضافية الذي يحصل فيها تباين بالاحماض الامينية كما تحمل زوج اما من  $\lambda$  او  $\kappa$  في السلاسل الخفيفة والنوع  $\kappa$  يظهر مرتين، الاشكال للكلوبيولينات المناعية تحمل زوج من السلاسل  $\alpha, \delta, \zeta, \gamma, \mu$  وكل شكل من الاشكال يقسم الى اصناف فرعية طبقا للانواع الفرعية من السلاسل الثقيلة مثل  $IgA_1, IgA_2, IgM_1, IgM_2, IgG_1, IgG_2, IgG_3, IgG_4$ .

**IgG:** هناك ثلاث اصناف فرعية هي  $IgG_1, IgG_2, IgG_3$  حيث ان  $IgG_1$  هو البروتين المناعي الرئيسي في حليب الابقار واللبأ، يوجد بشكل جزيئة احادية لاربع وحدات من السلاسل الببتيدية المكونه من اثنان من المناطق الثقيلة المتماثلة من نوع  $\gamma$  واثنان من

المناطق الخفيفة اما  $\kappa$  او  $\lambda$  هناك صنفين فرعية في حليب ولبأ الابقار هي  $IgG_1, IgG_2$  الذي يكن تميزها بواسطة تقدير نسبة  $Fc$  للسلاسل الببتيدية المتعددة في  $\gamma^1, \gamma^2$ ، محتوى  $IgG_1$  في اللبأ أكثر من 15 - 20 مرة من  $IgG_2$  إلا أنه عندما ينتقل إلى الحليب الاعتيادي، فإن  $IgG_1$  تبقى من 4 - 7 مرات أكثر من  $IgG_2$  كما توجد اشكال ذات وزن جزيئي منخفض في اللبأ وحليب الابقار، عدم تجانس الشحنات بين  $IgG_1, IgG_2$  تستعمل للتعريف عليهما أو التمييز بينهما، كل صنف يختلف عن الآخر في تسلسل الاحماض في المنطقة الثابتة من سلاسل الببتيد الثقيلة وتلك الاشكال تلك حوالي 3 % كربوهيدرات مما يجعلها تختلف في مجال الهجرة الكهربائية وان  $IgG_2$  أكثر قاعدية من  $IgG_1$ .

**IgA:** توجد في حليب الابقار بشكل جزيئات ثنائية dimer لاربعة وحدات اساسية من سلاسل ببتيدية متعددة كما توجد هناك تجمعات ذو نسبة مرتفعة في اللبأ والحليب، وتتألف وحدة السلسلة الببتيدية من سلسلتين ثقيلتين متماسكة من نوع كما وسلسلتين خفيفة متماثلة من نوع ملتا والفا بالإضافة إلى وجود جزيئة ثنائية فإنه يحدث بشكل معقد يعرف  $IgA \delta$  المكون من مول واحد من  $IgA$  مرتبط تساهميا مع مول واحد من سلسلة  $J, Sc$ ، فإن  $Sc$  البقري يفصل بشكل حر من الحليب يعرف كلايكوبروتين ذو وزن جزيئي 79000 محسوبه من محتوى الاحماض الامينية، كلا  $IgS, Sc$  تكون معزولة ومميزة ومتماثلة في الحليب البشري، عدم تجانس  $Sc$  ناتج عن درجة اختلاف الكلايكوبروتين او حدوث اقسام متحلله من البروتين تتكون خلال الخزن من  $Sc$ ، سلسلة  $J$  في الحليب البقري ذو وزن جزيئي 16500 وتحتوي 15 مجموعة سلفاهيدريل لكل مول، يوجد بشكل جزيئات احادية وثنائية وهو مرتبط بقوة مع الجينات المضادة وهو يتص من اللبأ بدون أي هضم ليعطي الطفل الرضيع المناعية وطبقا لنوع السلاسل الببتيدية الثقيله في الجزيئة، فإنه يقسم إلى  $IgA_1, IgA_2$  وعندما  $IgA$  يفرز بشكل جزيئة ثنائية لاربع سلاسل ببتيدية مرتبطة تساهميا بواسطة ببتيد متعدد تعرف مركب  $J$  وهو ذو وزن جزيئي 25000 وعندما يرتبط مع ببتيد متعدد اخر يعرف مركب  $S$   $IgA$  ذو وزن جزيئي مرتفع الذي تحتوي من 11-12% كربوهيدرات وتوجد بعض مركبات  $S$  بحالة حرة في الحليب وغير مرتبط إلى  $IgA$  ومركبات الكربوهيدرات المرتبطة هي فيوكوز، مانوز، كالاكتوز، نتروجين - اسيل كالاكتوز امين ، نتروجين - اسيل كلوكوز امين.

**IgM:** يتألف من جزيئات خماسية الوحدات ذو سلاسل رباعية مرتبطة بواسطة مركب  $J$  وهي تلك 11-12% كربوهيدرات ذو وزن جزيئي 900000 وقطرها حوالي 30

نانوميتر الجهة المرتبطة بالاجسام المضادة مؤلفة من جزء صغير متغير من سلاسل ثقيلة وخفيفة حيث انه يملك عشر جوانب الذي تعمل كمواد مانعة للبكتريا حيث يحتوي حليب الابقار على cryoglobulin مكون منه الذي يسبب تجمع حبيبات الدهن لتكوين طبقة القشطة الذي يعمل كعمل الكلوتين وكذلك في ارتباط البكتريا الى الدهن وهو حساس للحرارة اكثر من بقية بروتينات الشرش، يملك ثابت ترسيب 19S ومحتواه في حليب الابقار هو 0,1 ملغم/مل وفي اللبأ 6 ملغم/مل وفي مرحلة الحلب 1 غم/غم وطبقا لنوع السلاسل يقسم الى  $IgM_1, IgM_2$ .

**IgE:** هو نوع من كلوبيولينات المناعة الذي يملك سلاسل خفيفة وثقيلة من نوع  $\gamma$  وزنها الجزيئي يتراوح ما بين  $IgG, IgM$  وهي احادية الجزئية وتوجد في البلازما بكميات قليلة جدا والذي تظهر في الحليب واللبأ وهي ما يطلق عليها myeloma والذي يملك نوع منفرد فقط اما K أو  $\lambda$ .

**IgD:** توجد في البلازما وبكميات قليلة جدا وبشكل جزيئات احادية السلاسل الرباعية الببتيد والذي تعمل كمولدات للجينات المناعية.

**Ig:** محتواها في حليب الابقار مشابه الى محتواها في حليب الام لان نصف الطرف النروجيني من كل زوج من السلاسل الببتيدية الخفيفة المتماثلة من 107 – 115 تعرف بالمنطقة المتغيرة بسبب تسلسل الاحماض الامينية المتغيرة بينما الطرف الكربوكسيلي يكون اكثر تشابه مما يعرف بالمنطقة الثابتة لأن كل زوج من السلاسل الببتيدية الثقيلة المتماثلة تحتوي مناطق ثابتة ومتغيرة (تتغير من 107 – 115 ومن 310-500) المناطق المتغيرة لكلا من السلاسل الخفيفة والثقيلة مسؤوله عن روابط الجينات المضادة حيث ان الوظائف للهدم والتثبيت والنقل تعزى الى المنطقة الثابتة من سلسلة الببتيد المتعدد الثقيله وان تحليلها يعطي نسبة قليلة من هذه المنطقة (جدول - 90).

جدول (90) تركيز الكلوبولينات المناعية في المصل واللبأ والحليب.

IG	مصل غم / كغم	اللبأ غم / كغم	حليب غم / كغم	مصل غم / كغم	اللبأ غم / كغم	حليب غم / كغم
IgG <sub>1</sub>	11.0	47.6	0.6	50.0	81.0	73.0
IgG <sub>2</sub>	7.9	2.9	0.02	36.0	5.0	2.5
IgA	0.5	3.9	0.14	2.0	7.0	18.0
IgM	2.6	4.2	0.05	12.0	7.0	6.5
FSc	0	0.2	0.05	-	-	-

وهي تسلك صفات مناعية في الجسم وهي تعمل كاجسام مضادة في الحليب<sup>119</sup> ويعتبر حليب الام مثالي في هذه البروتينات وهو يملك صفات مضادة للبكتريا وهناك مختلفة منها في حليب ولبأ الام هي prealbumin, albumin,  $\alpha_1$ -acid glycoprotein (orosomucoid),  $\alpha_1$ -3-5s glycoprotein,  $\alpha_2$ -macroglobulin,  $\alpha_2$ -lipoprotein, ceruloplasmin( $\alpha_2$ -globulin), haptoglobulin( $\alpha_2$ -globulin), transferrin, fibrinogen,  $\beta_1$ -lipoprotein,  $\beta_1$ A-globulin,  $\gamma$ A( $\gamma_1$ A;  $\gamma_2$ A)-globulin,  $\gamma$ M( $\gamma_1$ M;  $\gamma_2$ M)-globulin,  $\gamma$ G( $\gamma_{ss}$ ; 7S  $\gamma$ -globulin). هناك نوعين من  $\gamma$ -globulin ( $\gamma_{ss}$ ; 7S  $\gamma$ -globulin) أحدهما ينتقل بسرعة والاخر ببطء.

2. المواد النتروجينية غير البروتينية: تتضمن النتروجين الذائب في 12% من حامض الخليك ثلاثي الكلور ومحتواه في الحليب من 250-300 ملغم / لتر والذي يشكل 5,6% من النتروجين الكلي في الحليب وهو غير متجانس ومحتوى النتروجين غير البروتيني الكلي من 238-291 ملغم / لتر والامونيا من 6-7% ملغم / لتر واليوريا من 83-131 ملغم / لتر والكرياتينين من 5-9 ملغم / لتر والكرياتين من 39-73 ملغم / لتر وحامض اليوريك من 23-24 ملغم / لتر والنتروجين الاميني من نوع الفا من 37-48 ملغم / لتر وكمية غير محسوبة من 74-88 ملغم / لتر، المواد النتروجينية غير المحسوبة تتضمن بعض الفوسفوليبيدات، السكريات الامينية، النيوكلوتيديات، حامض الهيبيوريك (52 ملغم / لتر)، حامض الاوروتيك (5-10 ملغم / لتر) والنتروجين الاميني من نوع الفا وتتضمن الاحماض الامينية الحرة والبتيدات الصغيرة ومعظم الاحماض الامينية وانديكان (0.1 mg/l) والاورنثين وكل مكونات النتروجين غير البروتيني موجودة في الدم والذي منه تنتقل الى الحليب، الاحماض الامينية مهمة في تغذية الاحياء المجهرية للبادئ وخاصة السلالات الضعيفة في تحليل

البروتينات، تعتبر اليوريا من المكونات الأساسية من المركبات النتروجينية غير البروتينية والذي تشكل 6 ملي مول \ لتر والذي لها علاقة قوية مع قابلية الثبات الحراري ومحتوى اليوريا في حليب الابقار المغذاة على العلف الاخضر ضعف محتواه في حليب الابقار المغذاة على العلف الجاف مما يجعل قابلية الثبات الحراري لذلك الحليب مرتفعة ومحتوى النتروجين غير البروتيني في الحليب الطازج هو قيمة ثابتة ولكنه يزداد عند التعتيق وخاصة عند نمو الاحياء المجهرية للبرودة الذي تحلل البروتينات بقوة في الحليب مصدرها الدم ويرتفع تركيزها عند الاصابه بمرض التهاب الضرع بسبب زيادة نفاذية الاغشية ويزداد محتوى النتروجين الذائي وهذا ما يؤدي الى انخفاض قيمة النتروجين عن القيمة الاعتيادية وهي 79.

$$\text{عدد الكيزين} = \text{نتروجين كيزين} \times 100$$

ويزداد محتواها عند تسخين الحليب بسبب التغيرات في البروتين فالبسترة لا تسبب تغير في توزيع النتروجين (جدول -91).

جدول (91) توزيع النتروجين غير البروتيني في الحليب الخام والمبستر.

المركب	حليب خام	حليب مبستر
امونيا	7.9	9.3
يوريا	151.0	92.0
كرياتنين	9.0	4.6
كرياتين	31.0	40.0
حامض اليوريك	19.0	22.0

3. البروتيوز - ببتون Proteose- Peptone: بروتين ثانوي في الحليب، وجد لأول مرة عام 1918 من قبل Osborne & Wakeman وقد لاحظ انه بعد ازالة الكيزين بالترسيب الحامضي وازالة الالبيومينات والكلوبيولينات عند غليان الحليب فأن البروتين الذائب المتبقي من الحليب هو بروتيوز - ببتون او ذلك الجزء من البروتين الذي لا يظهر كنتيجة الهدم التحليلي للبروتينات الرئيسية من الحليب والذي يوجد بتركيز 200 ملغم\لتر من الحليب وقد لوحظ بانه ذلك الجزء من بروتينات مصل الحليب الذي يكون ذائب ولا يترسب بواسطة تنظيم الاس الهيدروجيني للحليب المغلي بدرجة 95-

100م لمدة 30 دقيقة الى 4,6 والذي امكن تقسيمه على اساس قابلية ذوبانه في 0,5 محلول كبريتات الامونيوم المشبعة هو يشكل من 2-6% من البروتين الكلي في الحليب ومحتواه 200 ملغم\لتر وهو خليط من البروتينات الناتجة عن هدم وتحطيم البروتينات داخل الضرع ويتألف من مركبات 3,5,8 fast, 8 slow الذي تتوزع بين الحالات الفردية والمصل حيث ان المركب 3 يحدث في المصل فقط وجميع المركبات تحتوي فوسفور وكربوهيدرات وهي البروتينات الذي لا تترسب بواسطة 12% حامض الخليك ثلاثي الكلور وعند تسخين الحليب الى درجة حرارة ما بين 95 – 100م لمدة 20 دقيقة، المركب 3 مشتق من غلاف حبيبة الدهن بينما المركب 5، 8 سريع و 8 بطيء مشتقة من تحلل بيتا - كيزين بواسطة البلازمين (الشكل -20،21)، يتميز المركب 5 بارتفاع محتوى البرولين 5,10% وانخفاض محتوى الكربوهيدرات 1,5% بينما المركب 8 سريع و بطيء تحتوي تراكيز مرتفعة نسبيا من الفوسفور الكلي 4,7%، 5,5% بشكل حامض الفوسفوريك وكميات معتدلة من الكربوهيدرات تقدر من 2,7-9% على التوالي، جميع المركبات الثلاثية خالية من السستين والسستائين وتحتوي تراكيز منخفضة من المثيونين لها القابلية لتثبيت التحلل المائي للدهن في الحليب والمركب 3 اكثر فعالية في هذا المجال ويمتاز المركب 3 بالارتفاع محتوى الكربوهيدرات 3,17% وانخفاض المركبات العطرية والكبريتيدية، المركب 5 يمثل تسلسل الاحماض الامينية من 1-51 ومن 1 - 107 في بيتا كيزين (الشكل -20) والذي قتل الطرف النتروجيني من بيتا - كيزين ويختلف محتوى البروتياز - بيتون حسب الاجناس فهو 220 ملغم\100 مل في حليب الابقار، 172 ملغم\100 مل في حليب الجاموس 56 ملغم\100 مل في حليب الماعز بينما يحتوي اللبأ اكثر من الحليب فهو 306 ملغم\100 مل من لبأ ابقار، 236 ملغم\100 مل من لبأ الجاموس ويحصل انخفاض في محتواة خلال المراحل الاولى من الحلب (3 أشهر) ثم تحصل زيادة قليلة بعد 4 أشهر ثم يحصل انخفاض لغاية الشهر السابع ثم زيادة لغاية الشهر التاسع ومن ثم تقل في نهاية مرحلة الحلب، البروتياز - بيتون غني في حامض السياليك ومحتواه من حامض السياليك والسكر السداسي وعدد الاحماض الامينية (جدول-92) يختلف مع اختلاف الاجناس.



جدول (92) صفات بعض بروتينات الحليب.

الصفات	كيزين	بروتيوز - ببتون	بروتيوز	كلايكوببتيد
حامض السياليك %	0.57	2.54	3.26	11.30
سكر سداسي %	1.90	2.30	2.78	7.40
وزن جزيئي	53600	10390	16000	8000
نقطة تعادل كهربائي	4.6	-	4.5 - 6.00	2.80
قابلية ذوبان في TCA	متربسب	متربسب	متربسب	ذائب
الطرف الاميني	Arg, Lys	Ser, Cys	Ser, Cys	لا يوجد
عدد الاحماض الامينية	19.00	17.00	17.00	11.00

**تأثير الخزن على البروتيوز - ببتون:** خزن الحليب بدرجة حرارة الغرفة لفترة 24 ساعة يسبب زيادة البروتيوز - ببتون مع زيادة في بروتينات الشرش ويزداد البروتيوز - ببتون عند خزن الحليب بدرجة 25م إلا أنه يقل بدرجة 30-37م فأن ذلك يشير بأن خزن الحليب لا يحافظ على مستواه فيه والمركب (3pp-3) proteose-peptone البقري ثابت بالحرارة وهو يروتين سكري فسفوري الذي اول من عرف في اجزاء الروتيوز ببتون في الحليب وهو لا يشبه الاجزاء الاخرى من البروتيوز ببتون والذي يكون منتجات تحلل الكيزينات وهو بروتين حليب طبيعي يخلق في الغدة اللبنية وهو سلسلة ببتيدية متعددة منفردة يتكون من 135 حامض اميني مع خمس مجموع فسفور وثلاث مواقع ارتباط للسكر والسكريات الموجودة هي الفيوكوز، المانوز، الكالكتوز، N-acetyl glucosamine, N-acetyl galactosamine وحامض السياليك وهي ذات وزن جزيئي 1530-4 دالتون وعندما يفصل من الحليب فان الجزء المفصول يحتوي ما لا يقل عن 3 مكونات ذات وزن جزيئي 28 و18 و11 كيلودالتون اكبرها هو 3pp-3 بينما اصغر المكونات يحصل عليه بفعل البلازمين وهو من بروتينات الشرش كما تشير الدراسات الى وجوده في غلاف حبيبة الدهن وتم تغير تعبير بروتيوز ببتون الى lactophorin /lactoglycophorin وهو يملك صفة الاستحلاب وتكوين الرغوة بسبب الصفات السطحية القوية وهو يمنع الاتصال بين لايبيز الحليب والمادة الاساس مما يمنع التحلل المائي للدهن تلقائيا وهو بروتين محب للدهن ويسلك صفة الارتباط مع الدهن بسبب تكوين حلزون الفا، جانب واحد منه يحتوي مجاميع محبة للماء بينما الجاني الاخر محب للدهن وهو ما يطلق عليه hydrophobic من البروتيوز ببتون وهو يحفز نمو بكتريا بيفيدس وارتباط ايون الكالسيوم عن طريق الطرف النتروجيني للجزيئة.

**تأثير الترسين على البروتيوز - ببتون:** زيادة محتوى البروتيوز - ببتون في الحليب بواسطة الهضم المنتخب للحليب بواسطة الترسين، فإن الكيزينات الحامضية والحبيبية عندما تعامل مع الترسين تسبب ارتفاع في محتوى البروتيوز - ببتون فالحليب وكيزين حليب الابقار أكثر حساسية للترسين مقارنة مع حليب الجاموس والبروتيوز - ببتون المتحرراقل حامض سياليك من البروتيوز - ببتون الطبيعي في الحليب وهذه الطريقة تكون مقترحة لزيادة محتوى البروتيوز - ببتون في الحليب.

**تأثير الحرارة على البروتيوز - ببتون في الحليب:** يزداد محتوى البروتيوز - ببتون الحليب مع زيادة درجة الحرارة، فإن تعقيم الحليب بدرجة 15م لمدة 10 دقيقة يقلل محتواه لأن درجة حرارة التعقيم تسبب انخفاض تدريجي في المحتوى في الحليب بينما التركيز للبروتيوز يزداد في الحليب بعد التعقيم، الراشح الحاوي بروتيوز - ببتون يعطي قيمة منخفضة عند التعقيم وهذا يسبب تداخل بروتيوز - ببتون - كيزين خلال التعقيم، وجود السكريات مثل السكروز والكالأكتوز تحفز البروتيوز - ببتون في الحليب خلال التعقيم الا ان وجود اللاكتوز له تأثير حافظ بينما الكلوكوز ليست له تأثير حافظ، غليان الحليب يعطي زيادة في البروتيوز - ببتون، اعادة الغليان لمدة 3-4 مرات يخفض البروتيوز - ببتون لان غليان محلول الكيزين لا يحرق بروتيوز - ببتون فالغليان الاول يزداد محتوى البروتيوز - ببتون الا ان استمرار الغليان لعدة مرات يقلل من محتواه.

4. **اللاكتوفيرين والترانزفيرين Lactoferrin&Transferrin:** من بروتينات الحليب الثانوية الحاوية حديد، لذلك تعرف بالبروتينات الحمراء وهي توجد في حليب الاجناس المختلفة وهي ترتبط مع ذرتين من الحديد مع جزيئتين من البيكربونات وموقع ارتفاع الحديد متشابه الا انهما تختلفان في بعض الصفات الفيزيوكيميائية مثل قابلية الثبات والشحنة الكهربائية والاحماض الامينية والكربوهيدرات وخارطة البتيد يحتوي اللاكتوفيرين من 6-7% سكر متعدد مرتبط الى سلسله ببتيدية ومنفردة وذات وزن جزيئي 77000 ويوجد في حليب الابقار بمقدار 2 ملغم/مل ووظيفتها الاساسية هي ارتباط ونقل وانتقال الحديد الى الانسجة المختلفة من الجسم، الاس الهيدروجيني للاكتوفيرين هو من 3-4 بينما الترانزفيرين من 4-6 والوزن الجزيئي للترانزفيرين من 77000 - 93000، محتوى الحديد في حليب الام من 0,3-0,5 ميكرومول/مل وتركيبه من الاحماض الامينية مشابه للبروتينات الاخرى

(جدول - 93) ويمكن فصلها من الحليب الكامل بطرق مختلفة ويمكن ملاحظة بعض صفات اللاكتوفيرين والترانسفيرين في حليب الابقار والانسان (الجدول - 94).

### 5. بروتينات غلاف حبيبة الدهن Fat Globule membrane proteins: اول

من وجد حبيبات الدهن في الحليب هو وهي تعمل كغلاف لثبات المسحلب المحيط بحبيبات الدهن في الحليب وهي من مكونات غلاف حبيبة الدهن المكون من الفوسفوليبيدات، الكلسيريدات الثلاثية مرتفعة درجة الانصهار والبروتينات والذي

جدول (93) تركيب الاحماض الامينية للاكتوفيرين وترانزفيرين في حليب الانسان والابقار.

حامض اميني	لاكتوفيرين ابقار ذات وزن جزئي 80000	لاكتوفيرين ابقار ذات وزن جزئي 86000	لاكتوفيرين انسان ذات وزن جزئي 88000	لاكتوفيرين انسان ذات وزن جزئي 95000	ترانزفيرين مصل دم انسان ذات وزن جزئي 9000
كلايسين	50	48	66	72	51
الانين	66	64	72	95	59
سيرين	44	40	52	60	42
ثريونين	35	34	35	37	32
برولين	35	32	42	43	36
فالين	41	44	50	61	47
ايزوليوسين	14	16	66	96	15
ليوسين	64	62	28	-	60
فنيلالانين	30	26	37	36	28
تيروسين	28	20	28	9	26
تريبتوفين	15	15	1	-	8
سستائين	17	18	16	15	40
مليونين	3	5	6	-	10
حامض اسبارتيك	68	64	81	92	82
حامض كلوتاميك	74	66	88	76	62
ارجنين	39	36	53	23	28
هستيدين	11	10	14	16	19
لايسين	6	49	56	16	60

جدول (94) صفات اللاكتوفيرين وترانزفيرين

الصفة	لاكتوفيرين ابقار	ترانزفيرين ابقار	لاكتوفيرين انسان	ترانزفيرين انسان	لاكتوفيرين دم انسان
حامض سياليك %	0.30	-	0.84	-	1.4
هكسوز امين %	2.21	-	2.30	-	1.6
سكر سداسي %	4.54	-	4.00	-	2.4
نتروجين كلي %	14.84	-	14.84	-	15.4
الامتصاص	453-470	460	400-470	-	470
ذرة حديد امول	2.00	-	2-6	-	2
حديد %	0.11	-	0.11-0.35	-	-
اس هيدروجيني	2	-	1.75-2.00	-	4-6
معامل ترسيب	5.0-5.65	5.0	4.30-4.70	-	6.1
وزن جزيلي	9000	-	88500	-	90000

مقتص على الحبيبات الدهنية، يقدر محتواها 50% من الغلاف و 1% من البروتين الكلي في الحليب ومن مكوناته الانزيمات وهي مرتبطة مع غلاف حبيبة الدهن مع مكونات اخرى (جدول 95) وهي توجد بكميات قليلة جدا ويختلف محتوى النتروجين من 11-17% حيث مقتص على سطح غلاف حبيبة الدهن وتصنف بروتينات غلاف حبيبة الدهن الى بروتينات داخلية وبروتينات خارجية الذي تختلف في تركيب الاحماض الامينية (جدول 96)، أحدهما سهل الذوبان في المحاليل السائلة او في كلوريد الصوديوم الذي يحتوي سكريات سداسية وهكسوز امين وحامض السياليك الذي تعرف البروتينات السكرية بينما الاخرى ذات لون احمر تسمى بالبروتينات الحمراء الذي تكون غير ذائبة في معظم المواد الكيميائية، كلاهما تحتوي فسفور مع كمية قليلة من السستين والسستائين من 2-5%، تتشابه اجزاء البروتين الذائب وغير الذائب في تركيب الاحماض الامينية (جدول 92) وهناك فروقات قليلة في الارجنين، الاسبارتيك، الميثونين والفالين حيث تكون في البروتينات غير الذائبة اكثر من الذائبة (جدول 81) ومعظم البروتين غير الذائب يتحرر من الحبيبة بواسطة تبريد الحليب وترتبط البروتينات مع غلاف حبيبة الدهن (جدول 80) ومن الصعب دراسة

جدول (95) تركيب بروتين غلاف حبيبة الدهن.

المركب	بروتين كلي	بروتين ذائب	بروتين غير ذائب
انتاج غم 100\ غم دهن	10.9-12.4	11.1 – 11.7	13.80
فسفور %	0.32-0.62	0.46-0.49	0.23-0.29
كبريت %	0.73-2.58	-	0.94
رماد %	4.8	4.0-7.2	2.10
نحاس ppm	20-135	130-135	8.20
حديد ppm	326-600	510	91.00
مولبيدوم ppm	72	5	125.00
زنك ppm	20	17	22.00
منغنيز ppm	11	11	11.00
سكريات سداسية %	-	2.7-7.9	-
هكسوز امين %	-	1.1-3.9	-
حامض سياليك	-	2-4	-

بروتينات غلاف حبيبة الدهن لانها توجد بكميات قليلة عند الفصل بسبب عدم امكانية فصلها وتنقيتها ومن ثم التعرف عليها ويختلف محتوى النروجين من 11-17% حيث تقتص على سطح غلاف حبيبة الدهن وبدرجة الحرارة المنخفضة فإن جزء من الكوليبولينات المانعة قدص على حبيبة الدهن الذي تقدر 0,5 غم لكل 100 غم حبيبة دهن وتصنف البروتينات لغلاف حبيبة الدهن الى مجموعتين رئيسية متساوية كميًا الا انها تختلف في تركيب الاحماض الامينية، احدهما يذوب بسهولة في المحاليل السائلة او في كلوريد الصوديوم الذي يحتوي سكريات سداسية وهكسوز امين ثم حامض السياليك الذي تعرف كلايكوبروتين بينما الاخرى تملك لون احمر تسمى البروتينات الحمراء ، فصل غلاف حبيبة الدهن وعلاقة تلك البروتينات بالغلاف حيث تستعمل خليط الايثانول في الايثر البارد لتشقق معقد البروتين - الدهن لغلاف حبيبة الدهن حيث يحصل فصل نوعين من البروتين احدهما ذائب والاخر غير ذائب في 0,02 مولار كلوريد الصوديوم ويمكن توضيح مخطط فصل غلاف حبيبة الدهن من الحليب.

جدول (96) تركيب الاحماض الامينية لبروتينات غلاف حبيبة الدهن في حليب الابقار.

بروتين الغلاف	بروتين غير ذائب	بروتين ذائب	حامض اميني	بروتين الغلاف	بروتين غير ذائب	بروتين ذائب	حامض اميني
2.14	2.96	1.41	مثنونين	3.17	3.82	2.35	الانين
4.68	5.31	3.86	سيرين	6.01	8.22	5.48	ارجنين
5.46	5.31	4.49	ثريونين	6.63	7.60	5.41	اسبارتيك
1.61	1.88	2.43	تربتوفين	1.92	2.25	2.65	سستين
4.50	4.40	4.64	تيروسين	11.43	10.79	7.83	كلوتاميك
5.23	6.70	3.60	فالين	3.38	3.88	2.34	كلايسين
12.32	13.80	11.10	نثروجين	2.84	4.05	3.90	هستيدين
1.14	0.96	0.70	كبريت	5.10	4.58	4.35	ايزو ليوسين
0.47	0.43	0.46	فسفور	8.43	8.20	6.65	ليوسين
3.22	2.08	7.06	رماد	7.53	8.60	7.73	لايسين

6.  $\beta$ 2-microglobulins: بروتين حليب ثانوي يعرف lactollin تركيزة 6 ميكروغراما مل في اللبأ وحوالي 4 ميكروغراما مل في حليب الابقار ويتالف من 98 حامض اميني وذو وزن جزيئي 11800 ويحتوي مناطق ثابتة من السلاسل الخفيفة والثقيلة و 100 ملغم لتر في لبأ الانسان الذي ينخفض الى 10-20 ملغم لتر في الحليب الاعتيادي، يوجد بشكل حر في سوائل الجسم وعلى سطح الخلايا النووية وهو من مكونات النظام المناعي وتم فصل اللاكتولين lactollin من الكيزين المترسب بالحامض وهو يملك وزن جزيئي 43 000 دالتون ويوجد بشكل جزيئات رباعية مكونه من 98 حامض اميني مع وزن جزيئي 11636 دالتون وهو ينتج من الجزء خلوي في الحليب بواسطة تحلل البروتين مائيا في العدة اللبنية.

7.  $\alpha$ -glycoproteins: يوجد في حليب الابقار الذي يرتبط معها بنسبة عالية من الكربوهيدرات تصل نسبتها من 10-15% وتتكون من GalNAc, GlcNAc Gal , Man , fucose , NANA ويحتوي لبأ الانسان حوالي 200 ملغم لتر والابقار حوالي 5.

8. البيومين مصل الدم: يحتوي حليب الابقار محتويات منخفضة من البيومين مصل الدم (0.1-0.4 gm \ 1) الذي يشكل 0,3-1% من النثروجين الكلي وهو يمثل 50% من

البروتين في دم الابقار، مصدره الرئيسي في الحليب هو الدم وهو ذات وزن جزيئي 66 كيلو دالتون ويملك 582 حامض اميني وتحتوي الحزينة 17 رابطة S - S ومجموعة سلفاهيدريل واحده فقط، كل تلك الروابط تتضمن السستائين الذي تكون قريبة نسبيا في السلسلة الببتيدية ويعتبر من المكونات الرئيسية لمصل الدم في الكبد الذي تدخل الى الحليب من خلال الخلايا الافرازية ويشكل 1,2% من البروتين الكلي للحليب وذو وزن جزيئي 66000 ويزداد محتواة في الحليب عند الاصابة بمرض التهاب الضرع بسبب دخوله الى الحليب عن طريق الترشيح وهو يملك الحديد من الوظائف وهو ببتيد منفرد يتكون من 582 حامض اميني مع وزن جزيئي 66433 دالتون وذات تركيب بنائي اولي يملك 17 رابطة ثنائية الكبريتيد وليس له أي اهمية تكنولوجية.

9. البروتينات المرتبطة بالمعادن **metal-binding proteins**: يحتوي الحليب الحديد من البروتينات المرتبطة مع المعادن وهي تلعب دوراً مهماً في التركيب البنائي للبروتينات مثل الكالسيوم في تركيب الفا لاكتالبومين والحديد من الانزيمات ذات الطبيعة الروتينية المعدنية مثل الزانثين اوكسيداز الذي يحتوي الحديد والبولبيدوم والفوسفاتيز القلوي الذي يحتوي الزنك والمغنيسيوم واللاكتوبيروكسيداز الذي يحتوي الحديد والكاتاليز الذي يحتوي الحديد والكلوتاثاين بيروكسيداز الذي يحتوي السيلينيوم ومن اهم البروتينات المعدنية هو اللاكتوفيرين هو كلايكوبروتين مرتبط مع حديد غير هيمي وهو من اعضاء عائلة البروتينات المرتبطة مع الحديد والذي تتضمن ترانزفيرين و **ovotransferrin (conalbumin)** وهو غير متخصص في الحليب لانه يوجد في العديس من السوائل في الجسم مثل اللعاب والدموع والعرق والحيامن، لاكتوفيرين الابقار مكون من 698 حامض اميني ويملك وزن جزيئي 77 كيلودالتون وثلاث اواصر ثنائية الكبريتيد وهو يرتبط مع ذرتين من الحديد احزينة ويملك الحديد من الوظائف الحيوية منها تحسين التوفر الحيوي للحديد وذات تأثير قاتل للبكتريا بسبب حجز الحديد وجعله غير متوفر لبكتريا الامعاء بالاضافة الى الوظيفة المانعة للاكسدة والبكتريا والفايروسات والالتهابات ويحتوي حليب الام مستوى مرتفع من اللاكتوفيرين مقارنة مع حليب الابقار ويحتوي حليب الابقار ترانزفيرين الذي يماثل ترانزفيرين المصل وهو ببتيد متعدد منفرد مع وزن جزيئي 75830 دالتون ويملك رابطة كلايكان ويرتبط الى جزيئتين من الحديد امول فالكلايكوبروتينات المرتبطة مع الحديد هو **ceruloplasmin** والذي يعرف انزيم **feroxidase (EC 1.16.3.1)** وهو متماثل في الحديد من الاجناس منها الماشية.

10. Osteopontin: كلايكوبروتين حامض مفسفر مكون من 26 حامض اميني مع وزن جزيئي 29283 ومولف من 27 فوسفوسيريم وجزيئة واحدة من الفوسفو ثريونين ويملك ثلاث جزيئات من الثريونين المرتبطة مع الكلوكوز في الموقع O ويملك 50 موقع ارتباط للكالسيوم ويملك العديد من الوظائف منها الدور التماسكي واللاصق في الجروح وواضفة المعادن وامتصاصها من العظم وتثبيت فو بلورات او كزالات الكالسيوم الا ان دورها في الحليب غير واضح الا انه من الممكن ان يكون مهم في ارتباط الكالسيوم وهو يوجد بتركيز منخفض في الحليب وقابلية للارتباط مع الكالسيوم ضعيفة جدا

11. البروتينات المرتبطة بالفيتامين Vitamin-binding proteins: يحتوي الحليب بروتينات رابطة للفيتامينات A, D, folic acid, riboflavin, B12 وهي تحسن من امتصاص الفيتامينات من الامعاء او تعمل كعوامل مضادة للبكتريا بواسطة جعل الفيتامينات غير متوفرة للبكتريا ويختلف تركيز هذه البروتينات خلال الافراز الا انه يتأثر بالسلالة والتغذية ونشاطها يقل او يتحطم عند التسخين بدرجة حرارة اكثر من بسترة HTST ويعمل بيتا لاكتوكلوبيولين كحامل للريتينول ومعظم الفولات ومشتقاتها في حليب الابقار الخام مرتبط الى البروتين المرتبط مع الفولات والذي يوجد في مستوى 10 ملغم لتر، بروتين حليب الابقار ذات سلسلة منفردة مكونه من 222 حامض اميني مع وزن جزيئي 25825 دالتون ويحتوي ثمانية روابط ثنائية الكبريت واثنان من الكربوهيدرات المرتبطة مع الفتروجين في الحامض الاميني الاسبارتيك في الموقع 49 و 141 والذي مثل 10% من كتلة الجزيئة والسكريات الاساسية هي N-acetylglucosamine, N-acetylgalactosamine، الفيوكوز، المانوز، الكالاكتوز وحامض السياليك، البروتين السكري يملك وزن جزيئي من 30000 دالتون والبروتين المرتبط بالفولات يرتبط الى جزيئة واحدة من الفولات لكل مول في اس هيدروجيني من 5,5 الى 8، الفولات يتحرر في الوسط الحامضي الا ان انه يعيد ارتباطه عند التعادل وهو يزداد عند حجرة وتوفرة الحيوي والبروتين المرتبط مع فيتامين D موجود في البلازما وهو بروتين سكري ذو وزن جزيئي 52000 دالتون وهو يملك نظام بنائي يضا هي BSA وهو يرتبط مع الاحماض الدهنية طويلة السلسلة ويوجد في الحليب للاجناس المختلفة بتركيز 2% من مستوى في مصل الدم وتركيزه مرتفع في لبأ الابقار والمراحل المبكرة من الحلب اكثر من الحليب الطبيعي ويشترك البروتين من المصل، هناك ثلاث بروتينات لازمة لتناول فيتامين B12 في اللبائن ويرتبط Gastric intrinsic factor, GIF مع



الفييتامين الحر المحرر من الغذاء عند الهضم وومعقد GIF-B12 يدخل الخلايا المخاطية بواسطة اليئات خاصة مما يسبب ذلك انتقال الفييتامين الى البروتينات الاخرى ومعقد transcobalamin(TC)-cobalamin و TC غير المشبع يحصل تحريرة الى البلازما مع معقد البروتين المرتبط مع السيانونوكوبالامين haptocorrin,HC وهو يساعد على ارتباط وازالته من الدورة الدموية مما يتداخل مع وظيفة الكوبالامين و HC معروف في الحليب للعديد من الاجناس المختلفة كالانسان والفار والخنزير والارنب وهو يوجد بصورة رئيسية بشكل غير مشبع ووظيفته الارتباط مع السيانونوكوبالامين المتحرر من الغذاء لتسهيل امتصاصه ومنع امتصاص البكتريا وهو يحمي الرضيع من البكتريا المرضية الذي يحتاج الى الكوبالامين والبروتين المرتبط مع سيانونوكوبالامين موجود في حليب الابقار هو TC والذي يفصل الى شكلين هما بروتين منخفض الوزن الجزيئي 43000 دالتون وشكل متجمع ذو وزن جزيئي 28000 دالتون والذي تتفكك عند المعاملة مع اليوريا، البروتين المرتبط مع الرايبوفلافين RtBP ذو وزن جزيئي 38000 دالتون الذي ينقى جزئيا من حليب الابقار الخام ومعقد RtBP - الرايبوفلافين ذات صفات مضادة للاكسدة ويشبه البروتينات المعزولة من افين البيض RtBP في الحليب مشتق من المصل.

12. angiogenins: وهو يحفز نمو الاوعية الدموية الجديدة مثل angiogenesis وهي تلك تسلسل متماثل مع عدد من Rnase A وهو عائلة من البروتينات ويملك نشاط تحلل الاحماض النووية وهو عملية حيوية معقدة وهو واحد فقط من الخطوات الكيموحيوية الاساسية والذي تؤدي الى تكوين الاوعية الدموية الجديدة وهناك نوعين هما angiogenin-1، angiogenin-2 الذي تكون متماثلة في حليب الابقار ومصل الدم لانهما تحفز نمو الاوعية الدموية الجديدة في اغشية الدجاج angiogenin-1 الابقار بروتين غير كبرهيدراتي اساسي يحتوي 125 حامض اميني وثلاث اواصر ثنائية الببتيد ووزن جزيئي 14577 دالتون ويملك 64% من تسلسل متماثل مع بروتين الانسان و 34% يماثل Rnase A بينما angiogenin-2 يكون سلسلة ببتيدية متعددة منفردة مكونه من 123 حامض اميني مع ثلاث اواصر ثنائية الكبريتيد ووزن جزيئي 14522 دالتون وهو يختلف عن angiogenin-1 لانه يملك سكر مرتبط الى النتروجين وهو الاسبارتيك في الموقع 33 ويؤثر السكر على وظيفة angiogenin-2 وتسلسل الاحماض الامينية في angiogenin-2 البقري هو 57% مماثل مع angiogenin-1 البقري وهو اقل نشاط لانزيم Rnase من angiogenin-1 وظيفتها ممكن ان تكون جزء من نظام الاصلاح لحماية اما الغدة

اللبنية او الامعاء للرضيع او جزء من نظام الدفاع للمضيف بسبب ارتفاع نشاط tRnase.

**13. Kininogen:** هناك شكلين منه قائل حليب الابقار وذات وزن جزيئي مرتفع اكثر من 68000 دالتون ووزن جزيئي منخفض من 16000 - 17000 دالتون وهو ببتيد فعال حيويًا يحتوي احمض امينية متحررة من وزن جزيئي مرتفع بواسطة فعل انزيم Kallikrein الذي يمكن الكشف عنه في الغدة اللبينية ويفرز الى الحليب مما يمكن فصله منها واشكاله في الحليب تختلف عن ماموجود في بلازما الابقار وهذا البروتين في البلازما يثبط انزيمات thiol proteases ويملك دور مهم في تخثر الدم وله العديد من الوظائف هي التأثير على تقلص العضلات الناعمة ويحفز ارتفاع ضغط الدم وهو يوجد في natriuresis & diuresis، الاهمية الحيوية للمركبات bradykinin, kininogen في الحليب غير معروفة واجزاء kininogen في حليب الابقار تلعب دوراً مهماً في تكوين العظام.

**14. Glycoproteins:** العديد من البروتينات الثانوية الذي شرحت سابقا هي كلايكوبروتينات والذي يوجد العديد منها في الحليب واللبن بعض البروتينات السكرية يعود الى عائلة المركبات ها العلاقة مع بعضها ويسمى البروتين السكري الحامضي M-1 ذو الوزن الجزيئي 10000 دالتون وهو يحتوي كالاكتور، كلوكوزامين، كالاكتورامين، حامض السياليك وبعض السكريات الاخرى، بعضها يحفز نمو بكتريا بيفيدس واحد من M-1 في اللبن ولا يوجد في الحليب هو - $\alpha$ 1 orosomucoid (acid glycoprotein) وهي أحد افراد عائلة lipocalin وهو يملك وزن جزيئي 40000 دالتون ويحتوي خمسة مجاميع كلايكان مرتبطة الى النتروجين ويزداد تركيزه في الدم خلال الامراض الالتهابية والحمل، واحد من البروتينات السكرية مرتفعة الوزن الجزيئي في حليب الابقار هو prosaposin وهو عامل neurotrophic الذي يلعب دوراً مهماً في تطور واصلاح وادامة الجهاز العصبي وهو مولد saposin A,B,C & D وهي بروتينات محفزة للسفنجوليبيدات الا انه لا يوجد في الحليب، Prosaposin الذي يوجد في الشرش كجزيئة احادية ذو 66000 دالتون، تسلسل الحامض الاميني مكون من 525 حامض اميني مع وزن جزيئي 58051 دالتون، النشاط الحيوي لمركب saposin C المتحرر بواسطة الهضم مهم لنمو وتطور الشباب.

**15. Growth factors:** يتضمن insulin, epidermal growth factor, insulin-like growth factors 1 & 2 وهناك ثلاثة من عوامل النمو في حليب الانسان هي  $\alpha$ 1،  $\alpha$ 2،  $\beta$  اثنان مشتقة من الغدة اللبينية هما 1 & 2

colony stimulate factor nerve growth factor, وعوامل نمو bombasin مشتقة من الصفائح الذي توجد في الحليب وغير معلوم فيما اذا كانت تلك العوامل تلعب دوراً في تطور الرضيع او في تطور ووظيفة الغدة اللبنية او كلاهما.

**16. Indigenous milk enzymes:** يحتوي الحليب حوالي 60 انزيماً طبيعياً والذي تكون ثانوية الا انها جزء مهم جداً من بروتينات الحليب والانزيمات الطبيعية الاساسية في الحليب تم عزلها من قبل العديد من الباحثين وتتولد الانزيمات من الخلايا الافرازية او الدم او تدخل الحليب كنتيجة اليات الذي بواسطتها مكونات الحليب وخاصة حبيبات دهن الحليب تنتج من الخلايا اللبنية ما عدا اللايبيز المنشط بواسطة املاح الصفراء في حليب الام وبعض الاجناس الاخرى وهذه الانزيمات لا تملك وظيفة مباشرة في الحليب والعديد من هذه الانزيمات يتركز في مواد غلاف حبيبة الدهن ويتولد في اغشية كولجي في الخلايا أو خلايا الساييتوبلازم، بعض الانزيمات مثل البلازمين ولايبيز البروتينات الدهنية مرتبطة مع حبيبات الكيزين والعديد منها موجود في مصل الحليب او مشتق من مواد غلاف حبيبة الدهن وهي التي تحدد من عمر الحليب وتكون الانزيمات الطبيعية مهمة للأسباب التالية:

#### (أ) تكنولوجيا

1. البلازمين يسبب تحلل البروتين مائياً في الحليب وبعض منتجات الالبان وهو مسؤول عن تكوين الهلام في الحليب المعقم بطريقة UHT ويعزى الى تحلل البروتين مائياً في الجبن خلال الانضاج وخاصة في الانواع الذي تطبخ بدرجة حرارة عالية والذي فيها الخثرة تتم دنترتها كلياً او جزئياً مثل الايمنتال والبارميزان والموزاريللا.
2. انزيم لايبيز البروتينات الدهنية يسبب ترنخ تحللي في الحليب والزبد ويعزى الى انضاج جبن الحليب الخام.
3. الفوسفاتيز القاعدي يسبب ازالة الفسفرة من الكيزين ومحور صفاته الوظيفية ويعزى الى انضاج الجبن.
4. انزيم الزانثين اوكسيداز مولد للاكسدة ويسبب ترنخ تاكسدي في الحليب ويختزل النترات الى نترت والذي تمنع نمو الكلوستريديا clostridia في الجبن.
5. انزيم اللاكتوبيروكسيداز فعال جداً كعامل مضاد او قاتل للبكتريا بوجود مستوى منخفض من بيروكسيد الهيدروجين والثايوسيانات.

(ب) دليل نوعية الحليب: دليل كفاءة البسترة للحليب بطريقة HTST هو عدم تنشيط الفوسفاتيز القلوي فان البسترة المثالية تثبط او توقف نشاط انزيم  $\gamma$ -glutamyltranspeptidase او اللاكتوبيروكسيديز وتركيز او نشاط العديد من الانزيمات في الحليب يزداد خلال الاصابة بمرض التهاب الضرع مما تستعمل لدليل للاصابة مثل الكاتاليز، الفوسفاتيز القلوي و N-acetyl glucosaminidase وهذه الزيادة تنعكس على هدم الانسجة اللبنية خلال الالتهاب وزيادة في عدد كريات الدم البيضاء او الخلايا الجسمية في الحليب.

(ج) الصفة المضادة للبكتريا: يحتوي الحليب العديد من العوامل المضادة للبكتريا ومنها الانزيمات مثل اللايزوزيم واللاكتوبيروكسيديز وهناك تباين في نشاط الانزيمات في الحليب مثل البلازمين، لايبيز البروتينات الدهنية، الزانثين اوكسيديز و superoxide dismutase ويزداد نشاط معظم الانزيمات خلال الاصابة بمرض التهاب الضرع ومع تقدم مرحلة الحلب فالشد التغذوي والفسيولوجي تسبب زيادة في نشاط انزيم لايبيز البروتينات الدهنية في الحليب وتسبب الانزيمات الطبيعية في الحليب تغيرات في لبيدات وبروتينات الحليب ونوعية منتجات الالبان، بعض الانزيمات غير فعالة بواسطة بسترة HTST الا ان معظمها ثابتة واكثرها موجود بتركيز منخفض وهي تسبب تغير خلال فترة الخزن الطويل ونشاط البلازمين في الحليب يزداد بالبسترة بسبب عدم نشاط المثبطات الطبيعية في الحليب ونشاط بعض الانزيمات الطبيعية قوي في الحليب فمثلا الكلسيريدات الثلاثية في الحليب محمية من انزيم لايبيز البروتينات الدهنية والمرتبطة بصورة رئيسية مع حبيبات الكيزين بواسطة غلاف حبيبة دهن الحليب الذي يتلف بواسطة التحريك وتكوين الرغوة ويحدث تحلل الدهن مائيا ويحدث نشاط البلازمين في الحليب الا انه منخفض نسبيا لان معظم 80% من النشاط يحدث بشكل plaminogen والذي يثبط نشاطه بواسطة مثبطات طبيعية موجودة في الحليب ومثبطات البلازمين موجودة في الحليب وكل من تلك المثبطات موجودة في المصل بينما البلازمين والبلازمينوجين ومحفزات البلازمينوجين مرتبطة مع حبيبات الكيزين.

17. الببتيدات الفعالة حيويًا: واحد من اهم التطورات في كيمياء بروتينات الحليب هي اكتشاف وجود مركبات تملك فعاليات حيوية وفسيولوجية ثم تحلل للبروتينات مائيا ومن تلك المركبات الفعالة حيويًا هي الفوسفوببتيدات و angiotensin المحولة للببتيدات المثبطة للانزيمات والصفائح platelet المحورة للببتيدات، opiate

peptides والبيتيدات المناعية ويتضمن تخثر الحليب بالمنفحة تحلل مائي معين لاصرة الفنيل الانين في الموقع 105 والاثيونين في الموقع 106 للبروتين المثبت للحبيبة وهو كابا كيزين، جزء الطرف الكربوكسيلي من كابا كيزين بين الموقع 106 الى 169 يعرف caseinoglycomacropeptide, caseinomacropeptide, glycomacropeptide, CMP, الذي تنتقل الى الشرش بينما جزء الطرف النتروجيني وهو بارا كابا كيزين او k-casein fl-105 يبقى في خثرة الجبن والجزء GMP يمثل 30% من كابا كيزين أي حوالي 4% من الكيزين الكلي و 15 - 20 % من النتروجين الكلي في شرش الجبن وكميات كبيرة من CMP متوفر من الشرش ويملك CMP العديد من الصفات الحيوية هي خالي من الاحماض الامينية العطرية مما يكون مناسب لتغذية الافراد الذين يعانون من phenylketouria وخالي من الاحماض الامينية مثل Cys, His, Try, Tyr, Phe ويثبط ارتباط سم الكوليرا وبكتريا القولون enterotoxin ويثبط التصاق البكتريا والفيروسات ويخفض الافرازات المعدية ويحفز نمو بكتريا بيفيدس ويتحكم في استجابة الجهاز المناعي وتكون البيتيدات المشتقة من CMP بواسطة التحلل المائي للبروتين مهمة بسبب كونها antithrombotic وهي k-casein fl106-116 وخاصة 113-116 وكذلك وتحفيز نشاط ونمو بكتريا L.lactis.

18. البروتينات ذات العلاقة بالنوعية: لصفات ووظائف البروتينات تأثيرات على النوعية للحليب ومنتجاته ومن منتجات الالبان الغنية بالبروتينات هي المشروبات اللبنية المبسترة والمعقمة، الجبن المنتج بالمنفحة او الحامض والحليب المجفف والحليب المركز المعقم ومنتجات بروتين الحليب الوظيفية مثل الكيزين، الكيزينات، مركبات بروتين الشرش، مستخلصات بروتين الشرش، منتجات الالبان المتخمرة، الایس كريم واغذية الاطفال وتعتمد اهمية البروتينات الوظيفية على قابلية التخثر بالمنفحة وقابلية التخثر بالحامض وقابلية الثبات الحراري، تكوين الهلام الحراري، الشد السطحي وارتباط الماء.

### تحضير بروتينات الحليب

يستعمل الحليب الفرز في تحضير الكيزين وبروتينات الشرش ومن طرق تحضير بروتينات الحليب هي:

**أولاً: الترسيب الحامضي أو التعادل الكهربائي:** تخميض الحليب إلى أس هيدروجيني 4,6 يحفز تخثر الكيزين بسبب التجمع الذي يحدث بكل درجات الحرارة إلا أن تحت درجة حرارة 6م تحصل تجمعات دقيقة جداً مما تبقى في المعلق الذي يمكن ترسيبها بواسطة الطرد المركزي منخفض السرعة بينما بدرجة حرارة عالية من 30 – 40 م فإن تلك التجمعات تكون خشنة ويحصل ترسيبها بسرعة من المحلول وبدرجة حرارة حوالي 50م فإنه من الصعب تداول الكيزين، مختبرياً يستعمل حامض الهيدروكلوريك للتخميض أو حامض الخليك أو اللاكتيك الذي تستعمل بدرجة أقل بينما صناعياً يمكن استعمال حامض الهيدروكلوريك أو حامض الكبريتيك إلا أن الشرش الناتج لا يكون مناسباً لتغذية الحيوانات كما يمكن استعمال حامض اللاكتيك وخاصة في الجبن النيوزلندي وهو الأساس في صناعة الكيزين، فوسفات الكالسيوم الغروية غير العضوية مع الكيزين في الحليب الاعتيادي يذاب عند تخميض الحليب إلى أس هيدروجيني، وعند الوقت الكافي فإن كيزين نقطة التعادل خالي من فوسفات الكالسيوم. وفي المختبر فإن أفضل نتيجة يحصل عليها بواسطة تخميض الحليب الفرز إلى أس هيدروجيني 4,6 بدرجة 2م، الحجز لمدة 30 دقيقة ومن ثم التدفئة إلى درجة من 30 إلى 35م فالجزئيات الدقيقة المتكونة بدرجة 2م لتسمح لاذابة فوسفات الكالسيوم الغروية ويستعمل 1ع من حامض الهيدروكلوريك لأن الحامض المركز يسبب تخثر موقعي، إنتاج الحامض بواسطة المزارع البكتيرية يكون بطيئاً مما يسمح بذلك لاذابة فوسفات الكالسيوم الغروية ويمكن استعادة الكيزين بواسطة الترشيح أو الطرد المركزي وإعادة غسلة باماء لتكوين كيزين خالي من اللاكتوز والاملاح. إزالة اللاكتوز أساسي حيث أن كميات قليلة من اللاكتوز متداخلة مع الكيزين عند التسخين عن طريق تفاعلات ميلارد.

**ثانياً: الطرد المركزي:** تحصل تجمعات أو حبيبات كبيرة للكيزينات ومعظم الكيزين 90-95% في الحليب يترسب بواسطة الطرد المركزي بسرعة 100000 g لمدة ساعة ويحصل أكثر ترسيب كامل بدرجة حرارة من 30 – 37 م مقارنة مع درجة حرارة منخفضة 2م والذي فيها بعض مكونات الكيزين تتفكك من الحبيبات والغير مترسبة، الكيزين المحضر بواسطة الطرد المركزي يحتوي على فوسفات الكالسيوم الغروي والذي يمكن إعادة انتشاره كحبيبات مع صفات مشابهة إلى الحبيبات الأصلية.

**ثالثاً: الطرد المركزي للحليب المدعم بالكالسيوم:** إضافة كلوريد الكالسيوم بعدل 0.2 مولاري يسبب تجمع الكيزين الذي يمكن نزعاً بواسطة الطرد المركزي منخفض السرعة وعند إضافة الكالسيوم بدرجة 90م فإن الكيزين يكون تجمعات خشنة الذي يترسب بسرعة

واساس الترسيب يستعمل في الانتاج التجاري لبعض الكيزينات المشتركة الذي فيها بروتينات لشرش المذنترة عند التسخين للحليب بدرجة 90 م لمدة 10 دقيقة فالترسيب المشترك مع الكيزين وبعض المنتجات مذكى محتوى مرتفع جدا من الرماد.

**رابعاً: salting-out:** يمكن ترسيب الكيزين من المحلول بواسطة العديد من الاملاح وازافة كبريتات الامونيوم الى الحليب بتركيز 260 غم لتر يسبب ترسيب كامل للكيزين مع بعض بروتينات الشرش كالكلوبيولينات المناعية، تشبع الحليب مع كلوريد الصوديوم بدرجة 37 م يسبب ترسيب الكيزين والكلوبيولينات المناعية بينما بروتينات الشرش تبقى ذائبة وهذه الصفة هي اساس الاختبار التجاري المستعمل للتصنيف الحراري للحليب المجفف والذي يحتوي مستويات متغيرة من بروتينات الشرش المذنترة.

**خامساً: الترشيح الفائق Ultrafiltration:** تبقى حبيبات الكيزين بواسطة المرشحات الدقيقة جدا ويستعمل الترشيح ذات المسامات الكبيرة لتنقية وتركيز الكيزين على نطاق مختبري واغشية الترشيح الفائق يعيق الكيزينات وبروتينات الشرش بينما اللاكتوز والاملاح الذائبة تنفذ من خلالها ويمكن انتاج بروتينات الحليب الكلية بهذه الطريقة حيث تنفذ حبيبات الكيزين من خلال الاغشية المستعملة في الترشيح الدقيق microfiltration (حجم المسامات من 0,05 – 1 ميكروميتر) ويمكن حجز البكتريا بواسطة الاغشية مع المسامات الذي تكون اقل من 0,5 ميكروميتر وتزيل هذه الطريقة اكثر من 99,9% من البكتريا في الحليب بدون معاملة حرارية، ويستعمل الترشيح الدقيق في معامل الالبان على نطاق واسع، صناعيا فإن بروتينات الشرش المحضرة بواسطة الترشيح الفائق او diafiltration للشرش لازالة اللاكتوز والاملاح يليها تجفيف بالريذاذ ويطلق على المنتج مركزات بروتين الشرش الذي يحتوي 30 – 80% بروتين.

**سادساً: الترشيح الهلامي gel filtration** يتم الترشيح من خلال دكستراتات مثل sephadex مما يسهل ذلك من فصل الكيزينات وبروتينات الشرش بالترشيح الهلامي الا ان تلك الطريقة غير اقتصادية في المجال الصناعي.

**سابعاً: الترسيب بالايثانول:** يمكن ترسيب الكيزينات من الحليب بواسطة 40% ايثانول بينما تبقى بروتينات الشرش ذائبة يمكن استعمال تركيز منخفض من الايثانول في اس هيدروجيني منخفض.

**ثامنا: الترسيب المجمد cryoprecipitation:** يفقد الكيزين الحبيبي قابلية ثباته مما يترسب بواسطة انجماد الحليب او الحليب المركز بدرجة -10 م فإن الكيزين المحضر بهذه الطريقة يملك صفات مثالية الا انها لاتكون طريقة تجارية.

**تاسعا: تخثر المنفحة:** يمكن تخثر واستعادة الكيزين بشكل كيزين منفحة بواسطة معاملة الحليب مع بروتينيزات منتخبة، احد الكيزينات مثل كابا كيزين يتحلل خلال التنفيح وتختلف كيزينات المنفحة عن كيزين الحامض ويحتوي كيزين المنفحة فوسفات الكالسيوم الغروية للحليب غير الذائبة في الماء في اس هيدروجيني 7 والذي يمكن اذابتها باضافة عوامل ازالة الكالسيوم مثل السترات والفوسفات المتعددة.

**عاشرا: الطرق الاخرى لتحضير بروتينات الشرش:** مستحضرات بروتينات الشرش المنقاة هي معزولات بروتين الشرش isolates الذي تحتوي من 90 -95% بروتين يمكن تحضيرها صناعيا من الشرش بواسطة كروماتوكرافيا التبادل الايوني، بروتينات الشرش المدنترة أي غير الذائبة الذي يطلق عليها لاكتالبيومين المحضر بواسطة تسخين الشرش الى 95 م لمدة 10 - 20 دقيقة في اس هيدروجيني 6، يمكن استرجاع بروتينات الشرش المدنترة بالطرد المركزي ويمكن ترسيب بروتينات الشرش باستعمال كلوريد الحديدك او الفوسفات المتعددة.

وهي تملك صفات وظيفية مرغوبة لبعض التطبيقات الغذائية في انتاج مضاهيات الجبن:

**أولا: تحضير الكيزين:** هناك طريقتين اساسية لانتاج الكيزين على نطاق تجاري وهناك عدد من المصادر حول هذا الموضوع وينتج الكيزين الحامض من الحليب الفرز بواسطة التخميض المباشر باستعمال حامض الهيدروكلوريك او بواسطة التخمر مع مزرعة بكتيرية من Lactococcus الى اس هيدروجيني 4,6 ثم طبخ الخثرة الشرش الى درجة اكثر من 50 م ثم الفصل وغسل الخثرة بالماء ثم ازالة الماء بالكبس ثم التجفيف والطحن والكيزين الحامض لا يذوب في الماء الا انه يمكن تكوين الكيزينات الذائبة بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم او الكالسيوم او الامونيا لانتاج كيزينات الصوديوم، البوتاسيوم، الكالسيوم او الامونيوم ويمكن تجفيف الكيزينات بالرذاذ والذي تكون محاليل لزجة جدا وتحتوي محاليلها حوالي 20% كيزين فالتركيز المنخفض يزيد من تكاليف التجفيف مما يؤدي الى انتاج مسحوق منخفض الكثافة حيث تكون كيزينات الكالسيوم تجمعات غروية او التخميض المباشر مع حامض الهيدروكلوريك او انتاج حامض اللاكتيك بواسطة بادي بكتريا



متوسطة الحرارة لانتاج كيزين حامضي وفي طريقة اخرى فان جزء من الحليب يحمض الى اس هيدروجيني من 2-10م بواسطة المعاملة مع مبادل ايوني حامض قوي ثم الخلط مع حليب غير محمض مما يجعل الخليط ذو اس هيدروجيني 4,6 مما يسبب ذلك زيادة الانتاج الى 3,5% بسبب ترسيب بعض البروتينوز ببتون والشرش الناتج يلك محتوى مرتفع من الاملاح مقارنة مع الاعتيادي مما يكون مناسب لعمليات التصنيع. ازالة الحامض القوي يقلل من مخاطر التاكل بواسطة ايون الكلوريد وينتج كيزين المنفحة من الحليب الفرز بواسطة المعاملة مع بعض الانزيمات المحللة للبروتين مثل اللمنفحة وتختثر الحليب بواسطة الممتنفة ينتج كيزين غير ذائب في الماء او القلوي ولا يذوب بواسطة المعاملة مع الفوسفات المتعددة ومعظم كيزين المنفحة يستعمل في صناعة مضاهيات الجبن ويحصل ترسيب كل الكيزين في عينة الحليب بواسطة اضافة كمية كافية من الحامض الى الحليب لجعل الاس الهيدروجيني للحليب قريب من 4,6 الذي يؤدي الى هدم وتطعيم معقد الكيزينات حيث يضاف حامض الخليك وخلات الصوديوم الى الحليب لزيادة سرعة الترسيب لان حامض الخليك يضاف ليعطي قيمة اس هيدروجيني على الجانب الحامضي من نقطة التعادل الكهربائي ثم اضافة خلات الصوديوم لجعل الاس الهيدروجيني قريبة من نقطة التعادل الكهربائي ويحصل الترسيب باضافة 80 مل من الماء المقطر الى 10 مل من الحليب الفرز بدرجة 40 م ومن ثم 1 مل من 30% حامض الخليك وبعد 10 دقيقة او يضاف 1 مل من 1ع خلات الصوديوم ويمكن تحضير الكيزين بطرق مختلفة من الحليب الفرز (جدول - 97)، الكيزينات الناتجة لا تكون عالية النقاوة حيث تختلف في درجة ازالة المواد الصلبة اعتمادا على الرطوبة، طريقة الفصل، كثافة الرماد، الاس هيدروجيني والايونات المعاكسة.

جدول (97) طرق تحضير الكيزين.

كيزين منفحة	كيزين الصوديوم	كيزين حامضي	طريقة التحضير
تنفيج	حامض + قلوي	تحميض	المصدر
حليب فرز	حليب فرز	حليب فرز	% بروتين
79.0-83.0	81.0-88.0	83.0-95.0	% كربوهيدرات
0.1	0.1-0.5	0.1-1.0	% رماد
2.0	4.5	2.3-3.0	% دهن
1.0	2.0	2.0	

### انواع طرق تحضير الكيزين هي:

(أ) طرق تحضير الكيزين لأغراض البحث: يحضر الكيزين النقي الذي فيه الحليب الفرز يخفف 4 مرات من حجمة بالماء ثم ترسيب الكيزين بإضافة حامض الخليك المخفف ثم يعاد ذوبانه في ماء حاوي كمية قليلة من القلوي لذوبانه ثم يرشح المحلول لازالة المواد غير الذائبة ثم غسل الكيزين المترسب مع حامض الخليك بالماء ويجب ان لا يعرض الى تركيز عالي من ايون الهيدروكسيل او الهيدروجين بسبب التحلل المائي تحت تلك الظروف ثم يشبع بالايثانول المطلق الذي يزال بواسطة التفريغ ومن ثم يعامل الكيزين مع ايثر بترولي لا مائي ثم ازالة الايثر وبعد ذلك يجفف اما تحت ضغط مختزل بوجود حامض الكبريتيك وضغط جوي بوجود كلوريد الكالسيوم، الطريقة الاولى تعطي كيزين من الصعب ترطيبه بالماء والطريقة الثانية تعطي كيزين يحتوي كميات قليلة من الماء الذي يمكن ترطيبه بسهولة كما يمكن ترسيب الكيزين في اس هيدروجيني 4,8 بواسطة اضافة حامض الهيدروكلوريك الى الحليب الفرز ومن ثم غسل الراسب بالماء، الايثانول، الايثر او بطريقة اخرى الذي فيها يضاف الى الحليب الخام قلوي كمادة حافظة بعد الحلب ومن ثم يبرد حالا الى درجة 2م للحصول على كيزين أو فرز الحليب ويرسب الكيزين في اس هيدروجيني 4,6 بواسطة 0,1ع من حامض الهيدروكلوريك ثم يغسل بالماء المثلج ويذاب في هيدروكسيد الصوديوم الى اس هيدروجيني 6,5 ثم يستخلص مع الايثر ويجفف ويرسب الكيزين مع 0,01ع من حامض الهيدروكلوريك واخيرا يغسل بالماء المقطر ويجفف بالايثانول والايثر الذي يحتوي 0,86% فسفور او يمكن الحصول على كيزين خالي من الاملاح والفيتامينات بواسطة اضافة  $SO_2$  الى الحليب الفرز وحجز الحليب بدرجة 36 م ثم ترسيب في اس هيدروجيني من 4,5-4,6 ثم نزع الكيزين المترسب بواسطة الترشيح والغسل بالماء في اس هيدروجيني من 4,5-4,6 ويعاد الذوبان بواسطة التحريك في معلق ماء ويغسل بالماء ويخفف بواسطة استعمال مذيب لا مائي.

(ب) تحضير الكيزين للأغراض الصناعية: هناك عدة طرق لتطوير صناعة الكيزين الكلي وتحويله الى مكوناته الاساسية ومعظم هذه الطرق تكون مناسبة فقط للأغراض المخبرية وطرق التقسيم الكيمياوي الذي تعطي اجزاء غير نقية وتحتاج الى تنقية بواسطة الطرق الكروماتوكرافيا للتبادل الايوني وتعطي طرق التقسيم فصل جيد ويمكن استعمال تراكيز عالية من اليوريا لفصل الفا وبيتا وكابا كيزين الذي يمكن فصلها من الحليب بواسطة SDS.

## طرق فصل الكيزينات

(1) **التخثر بالمنفحة Rennet coagulation**: يمكن تخثر الحليب بالمنفحة ومعاملة كيزين المنفحة بواسطة معاملة الحليب مع انزيمات البروتينيزات منتخبة ومن هذه الكيزينات هو كابا - كيزين الذي يتحلل خلال التنفيح وتختلف صفات كيزين المنفحة عن كيزين الحامض ويحتوي كيزين المنفحة فوسفات الكالسيوم الغروية في الحليب يكون غير ذائب في الماء في اس هيدروجيني 7 الا انه يكون ذائب في حاله وجود عوامل مساعدة مثل الفوسفات والسترات الذي تملك صفات وظيفية مرغوبة ويستعمل الكيزين المترسب بالمنفحة لاغراض تحضير كيزين لصناعة البلاستيك لانه يعطي كيزين ذو صفات مناسبة لتلك الصناعة ففي طريقة المنفحة الذي فيها الحليب الفرز الطازج منخفض الدهن تتم تدفئة الكيزين الى درجة 35-36 م ويخثر باضافة 4 اونس مستخلص المنفحة لكل 100 غالون حليب حيث يحصل تخثر كامل خلال 15-20 دقيقة بعد ذلك تقطع الخثرة وتسخن تدريجيا الى درجة من 55-65 م ثم تترك لمدة 10 دقيقة بدون تحريك بعد ذلك بصرف الشرش وتغسل الخثرة عدة مرات بالماء بدرجة 216-32 م ويكبس لمدة ساعة ومن ثم يجفف بشكل طبقة رقيقة بدرجة 43-46 م فالتجفيف السريع بدرجة حرارة منخفضة يكون اساسي للمحافظة على اللون الابيض.

(2) **الترسيب بالحامض**: يحضر الكيزين التجاري بواسطة الترسيب الحامضي حيث يستعمل لانتاج كيزين للاغراض التجارية ففي طريقة التحميض فانه يمكن ان يحصل تخميض ذاتي للحليب الذي فيه الحامض يتكون في الحليب الفرز بواسطة تخمر بكتيري لسكر اللاكتوز الى حامض اللاكتيك او النوع الذي فيه يضاف الحامض الى الحليب بكمية كافية لترسيب الكيزين وهناك عدة تحويلات تعتمد على الحامض ودرجة الحرارة المستعملة والاجهزة الميكانيكية وهناك طرق عديدة تستعمل ترسيب مستمر، غسل، تجفيف حيث تعطي منتج منتظم في التركيب الكيماوي ويتم تخميض الحليب الى اس هيدروجيني 4,6 حيث يحدث التخثر بدرجات حرارية مختلفة بدرجة حرارة اقل من 6 م مما يتكون تجمع دقيق جدا ويبقى في المعلق ويمكن الترسيب بواسطة الطرد المركزي منخفض السرعة وبدرجة حرارة عالية من 30-40 م تتكون الخثرة الخشنة وترسب بسرعة من المحلول وبدرجة حرارة اكثر من 50 م من الصعب تداول الكيزين ولانتاج كيزين مختبري يستعمل حامض الهيدروكلوريك في التحميض فأن استعمال حامض الخليك او حامض الكبريتيك ويمكن استعمال حامض الهيدروكلوريك او الكبريتيك

فالشرش الناتج من صناعة الكيزين الحامضي لا يصلح للاغراض الاستهلاكية الحيوانية وعند التخميض للحليب يحصل ذوبان فوسفات الكالسيوم الغروية غير العضوية المرتبطة مع الكيزين في الحليب الاعتيادي، فإن الكيزين الناتج يكون خالي من فوسفات الكالسيوم وافضل نتيجة يحصل عليها بواسطة تخميض الحليب الفرز في اس هيدروجيني 4,6 وبدرجة 2م والحجز لمدة 20 دقيقة -30 دقيقة ويحصل ترسيب بطيء بدرجة 2م يسمح لذوبان فوسفات الكالسيوم الغروية.

(3) كيزين الطرد المركزي عالي السرعة: يمكن ترسيب حبيبات الكيزين بواسطة الطرد المركزي الى اكثر من 100000 ج لمدة ساعة مما يسبب ذلك ترسيب معظم الكيزين 90-95% الموجود في الحليب وافضل ترسيب يحدث بدرجة 30-37م افضل من 2م حيث يحصل تفكك بعض مكونات الكيزين من الحبيبات مما تصبح غير مترسبة، الكيزين المحمض بالطرد المركزي يحتوي المستوى الاصلي من فوسفات الكالسيوم الغروية الذي يمكن اعادة انتشارها بشكل حبيبات مع صفات مشابهة للكيزين الاصلي بينما يحصل ترسيب كل الكيزينات في الحليب الفرز الحاوي 3 - 17% بروتين بواسطة الطرد المركزي اكثر من 75000 ج لمدة ساعة واحدة بدرجة 50م.

(4) الطرد المركزي للحليب المدعم بالكالسيوم: اضافة كلوريد الكالسيوم الى 0,2 مولار يسبب تجمع الكيزين الذي يمكن فصله بواسطة الطرد المركزي منخفض السرعة، فاذا اضيف كلوريد الكالسيوم بدرجة 9م، فإن الكيزين يكون تجمعات الذي يحصل ترسيبها بسرعة ويستعمل الراسب في الانتاج التجاري لبعض الكيزينات المشاركة مع بروتينات الشرش ويكون الكيزين مرتفع في محتوى الرماد.

(5) طريقة Salting out: يمكن ترسيب الكيزين من المحلول بواسطة أي من الاملاح فإن اضافة كبريتات الامونيوم الى الحليب بتركيز 260 غم لتر يسبب ترسيب كامل للكيزين مع بعض بروتينات الشرش وخاصة الكلوبيولينات المناعية كما يمكن استعمال كيزينات المغنيسيوم وتشبع الحليب بواسطة كلوريد الصوديوم بدرجة 37م يرسب الكيزينات مع الكلوبيولينات المناعية بينما تبقى بروتينات الشرش الرئيسية ذائبة ويمكن الاستفادة من هذه الصفة للبروتينات غير المحذرة كاساس للاختبار التجاري المستعمل للتصنيف الحراري للحليب المجفف الذي يحتوي مستويات متغيرة من بروتينات الشرش المحذرة.

(6) الترشيح الفائق Ultrafiltration: يستعمل الترشيح الفائق لانتاج مركبات بروتين الشرش كما يمكن استعمال diafiltration لتحضير منتجات غنية بالبروتين تصل الى 85% مما يحسن ذلك من الصفات الوظيفية ويمكن حجز الكيزين

الحبيبي بواسطة المرشحات ذات المسامات الدقيقة وتستعمل مرشحات ذات مسامات كبيرة لتنقية وتركيز الكيزين، فأن اغشية الترشيح الفائق تعيق الكيزينات وبروتينات الشرش بينما تسمح بمرور اللاكتوز والاملاح الذائبة لانتاج بروتينات الحليب الكلية ويكون حجز البكتريا بواسطة الاغشية الدقيقة microfiltration ذو المسامات 0,05-1 ميكرومتر ويستفاد من هذه الطريقة لازالة اكثر من 99,9% من البكتريا في الحليب بدون معاملة حرارية فالترشيح الدقيق يستعمل في العديد من معامل الالبان وصناعيا تحضر بروتينات الشرش بواسطة الترشيح الفائق أو الترشيح الغشائي للشرش لازالة سكر اللاكتوز والاملاح ثم يليها تجفيف بالرداذ لانتاج مركبات بروتين الشرش الذي يحتوي 30-80% بروتين فان تطور انتاج الاغشية ذات المسامات الكبيرة سهل من فصل بروتينات الشرش عن حبيبات الكيزين بواسطة الترشيح الدقيق microfiltration الاغشية المستعملة ذات مسامات من 0,01 - 10 ميكرومتر ويتم عبور أو حجز حبيبات الكيزين اعتمادا على حجم المسامات للاغشية الدقيقة وتستعمل لازالة البكتريا والخلايا الجسمية من الحليب ويكون ان تستعمل لازالة معقدات البروتينات الدهنية من الشرش قبل انتاج مركبات بروتينات الشرش مع تحسين الصفات الوظيفية.

(7) الترشيح الهلامي: يستعمل الترشيح خلال دكستريانات عرضية مثل السيفادكس Sephadex لتقسيم الجزيئات مثل البروتينات وفصل الكيزين وبروتينات الشرش بالترشيح الهلامي.

(8) الترسيب بالايثانول: يمكن ترسيب الكيزين من الحليب في اس هيدروجيني 6,6 عند اضافة الايثانول الى حوالي 40% ايثانول بينما يبقى الشرش ذائب والتراكيز المنخفضة من الايثانول تستعمل لقيم اس هيدروجيني منخفضة وتقل قابلية الثبات مع انخفاض الاس الهيدروجيني ويحتاج الايثانول من 10-15% في اس هيدروجيني 6 وينتشر الكيزين المترسب بالايثانول بشكل حبيبات وهو ذات صفات استحلاب قوية جدا.

(9) الترسيب بالانجماد Cryoprecipitation: عند تجميد الحليب وخزنة بدرجة -10م فإنه تزداد القوة الايونية للحالة السائلة مع زيادة التركيز في ايون الكالسيوم وتقل في اس هيدروجيني 5,8 بسبب ترسيب فوسفات الكالسيوم مع تحرير ايونات الهيدروجين والتغيرات في عدم ثبات حبيبات الكيزين الذي ترسب عندما ينصهر الحليب وتجميد الكيزين يحدد من الاستخدام التجاري للحليب المجمد، الكيزين وخاصة الحبيبي يكون غير ثابت مما يترسب بواسطة انجماد الحليب أو الحليب المركز بدرجة -10م، فأن الكيزين المحضر بهذه الطريقة ذات صفات ممتازة.

10) الكيزينات المهاركة casein co-precipitate: في صناعة الكيزين فإن 80% فقط من بروتين الحليب يمكن استرجاعه بينما يحصل فقد المتبقي في الشرش فإن بروتينات الشرش المدنترة بالحرارة يحصل ترسيبها مع الكيزين عند التحميض الى اس هيدروجيني 4,6 أو التشبع مع كلوريد الصوديوم فإن ترسيب الكيزين بروتين الشرش من الحليب المسخن عند المعاملة مع تركيز منخفض من كلوريد الكالسيوم فالهدف الاساسي هو زيادة استرجاع البروتين ولزيادة الصفات الوظيفية لبروتينات الحليب للاستعمالات الغذائية ولتحسين النوعية الغذائية لبروتينات الحليب الكلية لان بروتينات الشرش ذات قيمة حيوية عالية.

ثانيا: تحضير بروتينات الشرش: مستحضرات بروتينات الشرش عالية النقاوة يطلق عليها whey protein isolate الذي يحتوي 90-95% بروتين والذي تحضر صناعيا من الشرش بواسطة كروماتوغرافيا التبادل الايوني وبروتينات الشرش المدنترة هي lactalbumin الذي تحضر بواسطة تسخين الشرش الى 95م لمدة 10-2- دقيقة في اس هيدروجيني 6 ثم استرجاع بروتينات الشرش المتخثرة بواسطة الطرد المركزي ويمكن ترسيب بروتينات الشرش باستعمال كلوريد الحديدك او الفوسفات المتعددة.

أ. تحضير بيتا لاكتوكلوبيولين: الطريقة التجارية لاسترجاع بروتينات الشرش من شرش الجبن او الكيزين بواسطة الدنترة الحرارية والتخثر لانتاج لاكتالبيومين وهو منتج عرضي في صناعة سكر اللاكتوز الذي يتم نزعته من الشرش قبل تبلور سكر اللاكتوز ويحضر اللاكتالبيومين الخام بالتجفيف للسائل الام وافضل طريقة لفصل البروتينات المتخثرة هو السماح لها ان تترسب ثم فصل الشرش وتحصل الدنترة الحرارية عند التسخين بدرجة حرارة اكثر من 96م ثم ينظم الاس هيدروجيني الى 5 لانتاج خثرة متماسكة ونسجة حبيبية، الفصل بالدنترة مناسب لانتاج مصل خال من البروتين لانتاج سكر اللاكتوز الا ان الراسب يحتوي اقل لاكتوز، يحضر من الشرش بواسطة ترسيب الكيزين من الحليب الفرز الى اس هيدروجيني 4,6 بواسطة حامض الهيدروكلوريك ثم اضافة كبريتات الامونيوم في اس هيدروجيني 6 وتحليل غشائي في اس هيدروجيني 1,5 للراسب او يحضر من الشرش بعد ازالة الكيزين والكلوبيولينات المناعية والبروتينات الاخرى والدهن بواسطة كبريتات الصوديوم (200 غم/لتر) فان يمكن ازالة الغالاكتالبيومين والبيومين مصل الدم وبيتا لاكتوكلوبيولينات من الراشح بواسطة تنظيم الاس هيدروجيني الى 6 (كيزينات الامونيوم 200 غم/لتر) ثم تبلور

البروتين بالتحليل الغشائي، يمكن بلمرتها بازالة الكيزين من الحليب الفرز باضافة حامض الهيدروكلوريك الى الحليب الفرز حتى يصبح ذو اس هيدروجيني 4,6 ثم رفع الاس هيدروجيني للشرش الى 6 باضافة كبريتات الامونيوم نصف المشبعة ثم الترشيح واطافة كبريتات الامونيوم للراشح حتى درجة التشبع ثم الترشيح مرة اخرى، فالبروتين المترسب يذاب بالماء المقطر ثم اجراء عملية تحليل غشائي على اس هيدروجيني 5,2 لازالة الاملاح بعد ذلك ينظم الاس هيدروجيني الى 5,8 ثم يجمد ويصهر في غرفة باردة ويضاف له 18 غم من كبريتات الصوديوم اللامائية لكل 100 مل من المركز ثم يرشح ويسخن الراشح الى 30 م ثم يضاف له 18 غم من كبريتات الصوديوم اللامائية لكل 100 مل محلول مركز وعند ذوبان جميع الملح يزال الراسب بالترشيح في غرفة حارة ثم يذاب الراسب بالماء المقطر ليعطي محلول 8-10% بروتين ثم يبرد المحلول الى الصفر ويرسب الملح ثم يؤخذ الراسب ويغسل ثم ينظم الاس هيدروجيني الى 5,8 ثم يجمد ويصهر في غرفة باردة ويضاف له 18 غم من كبريتات الصوديوم اللامائية لكل 100 مل من المركز ثم يرشح ويسخن الراشح الى 30 م ثم يضاف له 18 غم من كبريتات الصوديوم اللامائية لكل 100 مل محلول مركز وعند ذوبان جميع الملح يزال الراسب بالترشيح في غرفة حارة ثم يذاب الراسب بالماء المقطر ليعطي محلول 8-10% بروتين ثم يبرد المحلول الى الصفر ويرسب الملح ثم يؤخذ الراسب ويغسل ثم ينظم الاس هيدروجيني الى 5,8-6 ويضاف له تلوين ويترك سبعة ايام ثم ترشيح وينظم الراشح الى 5,2 بواسطة اضافة حامض الهيدروكلوريك مما يحصل تبلور بيتا لاكتوكلوبيولين.

ب. تحضير الفالكتالبومين: تفصل من الشرش الحامضي بواسطة كبريتات الامونيوم نصف المشبعة فان اللاكتوكلوبيولين يحتوي كلوبيولينات مناعية حيث ينظم الراسب الى اس هيدروجيني 4,6 بعد اضافة الماء ثم ازالة الراسب الذي هو الكيزين والذي ينظم الى اس هيدروجيني 6 بواسطة اضافة كبريتات الامونيوم الى 0,4 للحصول على الاشكال النقية بواسطة التحليل الغشائي ويمكن فصل العديد من الكلوبيولينات المناعية من بيتا -لاكتوكلوبيولينات حيث يتم ترسيب بيتا -لاكتوكلوبيولينات بواسطة اضافة كبريتات الامونيوم نصف المشبعة ثم الترشيح وأخذ الراسب عند التشبع 0,25-0,4 من كبريتات الامونيوم وفي اس هيدروجيني 4,6 يتم فصل الاملاح بالتحليل الغشائي، فإن المترسب بعد المعاملة هو كلوبيولين حقيقي euglobulin والبروتين المتبقى بعد العملية بشكل منتشر هو كلوبيولين كاذب Pseudoglobulin وهو يشكل 5% من بروتينات الشرش الكلية، الكلوبيولين الحقيقي غير ذائب بالماء بينما الكاذب ذائب بالماء.

**ثالثا: تجفيد البيومين مصل الدم:** يحضر بعد تجزئة المحلول المتبقي بعد تبلور بيتا-لاكتوكلوبيولين من بروتينات الشرش بواسطة كبريتات الامونيوم والايثانول حيث يتم ترسيب البيومين مصل الدم بواسطة تركيزين مختلفين من كبريتات الامونيوم ذو اس هيدروجيني 5، 9,5 فإن الجزء المترسب بدرجة -5 م وتركيز 33% ايثانول واس هيدروجيني 5,3 هو البيومين مصل الدم الذي يذاب بالماء ويعاد ترسيبه بواسطة كبريتات الامونيوم وحامض الكبريتيك ثم يذاب في الماء ويعامل المحلول كهربائيا لفصل الاملاح ثم يرسب البروتين باضافة الايثانول ثم ترشيح وغسل بالايثر ثم يجفف.

### تحويل بروتينات الحليب Modification of milk proteins

يعتبر الكيزين وبروتينات الشرش من البروتينات ذات الصفات المرغوبة لدعم الاغذية الاخرى من الناحية التكنولوجية بسبب القيمة الحيوية العالية، تحضيرها بحاله عالية من النقاوة، خلوها من المواد السامة، ذات لون ابيض، طعم جيد وصفات وظيفية جيدة ومع ذلك يكون ذو مساوي رئيسية بسبب كونه غير ذائب في نقطة التعادل الكهربائي مما يحدد من استعماله في المواد الغذائية الحامضية مثل عصير الفواكه، المشروبات الكربونية حيث ان جميع البروتينات تكون غير ذائبة في نقطة التعادل الكهربائي المعينه لها بسبب زيادة الاواصر المحبة للدهن وتعتبر التحويلات المختلفة للبروتينات من الطرق الواسعة الانتشار في الكيمياء الحياتية كطريقة للتعرف على الجانب الفعال من الانزيمات وفي تفكك البروتينات بواسطة الاختزال او اضافة القلويات الى مجاميع الكبريتيد الثنائية او بواسطة تغير الشحنات او تغير الصفات الفيزيوكيميائية او تغيرات في الشحنة او التعرف على المجاميع المحبة للدهن في السلسلة الجانبية فان لتحويل بروتينات الشرش يزيد او يغير الصفات الوظيفية مما يزيد تطبيق تلك البروتينات في المواد الغذائية الذي يمكن ان ينجز التحويل بواسطة طرق فيزيائية، كيميائية وانزيمية مثل اضافة الخللات، حامض الخليك، حامض السكسينيك، الميثانول، الايثانول، الاميد، الفوسفات، الكبريت الذي تغير من السلوك الوظيفي والتركيبى لبروتينات الشرش بينما تحويل البروتينات انزيميا بواسطة التحليل الجزيئي للبروتينات حيث يحصل ربط عرضي في الشكل التركيبي للبروتين او يتصل مع مجاميع وظيفية معينه للبروتين الا ان التحويل الفيزيائي يغير من الصفات الوظيفية للبروتينات الذي تنجز بواسطة المعاملة الحرارية وتكوين معقدات فان انتاج بروتينات الشرش الناتج في صناعة الجبن حيث يشكل 40% من الشرش الذي يكون عديم الفائدة مما يسبب فقد الطاقة الغذائية بالاضافة الى الاقتصاد الرئيسي فالاستفادة من المواد الصلبة الزائدة



للمشرش تكون مشكلة رئيسية تواجه صناعة الالبان حيث ان البروتين يقدر حوالي 5% من المواد الصلبة الكلية للمشرش والذي يمكن استعادتها بواسطة الترشيح الغائس، الترشيح الهلامي، تكوين معقدات مع مركبات فوسفاتية متعددة، تحليل غشائي كهربائي، ترسيب حراري او حامضي حيث تعتبر بروتينات المشرش ذات قيمة غذائية عالية وصفاتها الوظيفية تعتمد على مصدرها، المعاملة الاولى للمشرش، مدى ودرجة دنثرة بروتينات المشرش ثم وجود مواد غير بروتينية لزيادة تطبيق بروتينات المشرش في الاغذية يجب تحويل الصفات الوظيفية بواسطة الخلط، التنقية والتحويل فان تحويل بروتينات المشرش يزيد او يغير ارتباط الصفات الوظيفية مما يساعد في تطوير المكونات المختلفة للصفات الوظيفية، الصفات الوظيفية للبروتين تعتمد على الصفات الفيزيائية والكيميائية للبروتين وتداخلها مع البروتينات الاخرى، المكونات غير البروتينية ثم ظروف البيئة للغذاء، الصفات الفيزيوكيميائية المتضمنة الوزن الجزيئي، تركيب وتسلسل الاحماض الامينية، الشكل التركيبي، الشحنة السطحية وفعالية الجزيئات المحبة للدهن فان تحويل البروتين يزيد او يغير من الصفات الوظيفية ومن الاهداف الاخرى للتحويل هي تحسين القيمة الغذائية ومنع التفاعلات غير المرغوبة مثل تفاعلات ميلارد أو تغير في الحالة الفيزيائية أي الصفات النسيجية، التحويل يمكن انجازة بواسطة الوسائل الفيزيائية، الكيميائية، الانزيمية، التحويل الكيميائي يؤدي الى تكوين مشتقات من سلاسل جانبية للاحماض الامينية الهدف منها تغير القوى غير التساهمية وهي قوى فان در فال، التداخلات الكهربائية، تداخلات المواد المحبة للدهن، اواصر الهيدروجين بينما التحويل الانزيمي يتضمن تحليل مائي للبروتين لانتاج خليط من ببتيدات، فالسلوك الوظيفي يتغير اعتمادا على تركيب البروتين الا ان التحويل الفيزيائي للبروتين يتضمن المعاملات الحرارية وتكوين معقدات مع البروتين الذي تكون ناتجة عن دنثرة جزيئة في البروتين مما يؤثر ذلك على نسجة وتركيب البروتين لتحسين في الصفات الوظيفية والدنثرة الكاملة تسبب فقد قابلية الذوبان والصفات الوظيفية الاخرى، التداخل بين البروتينات ناتج عن تكوين معقدات مع صفات وظيفية معينة.

**أولا: التحويل الكيميائي:** التحويل الكيميائي لبروتينات الاغذية يعطي صفات فيزيوكيميائية ووظيفية مختلفة لأن التحويل الكيميائي يؤدي الى تحويل الكيزين الى كيزينات الصوديوم، كالسيوم وبوتاسيوم وهي مشتقات كيميائية. الاحماض الامينية في الحليب تختلف في قابلية الهضم بسبب الربط العرضي لان التحويلات الكيميائية تحسن الصفات الوظيفية لبروتينات الحليب بسبب تغيرات قليلة نسبيا في التركيب للبروتينات بسبب تكوين مشتقات كيميائية مما تغير الصفات الفيزيائية والحيوية حيث يكون التحويل

الكيمياوي اكثر فعالية للبحوث الاساسية للشكل التركيبي للبروتين، الميكانيكية الانزيمية والمعاملة الكيماوية للبروتينات يسبب تغير في الصفات الوظيفية فهناك مواد كيماوية متخصصة تستعمل لغرض تحويل كيماوي للبروتينات، بعض تلك المواد غير مناسبة للتطبيق في الصناعات الغذائية لاسباب سمية واخرى تسبب تكاليف مرتفعة وعدم توفرها مع ذلك هناك عدد منها متوفر مثل الاكسدة بواسطة بيروكسيد الهيدروجين، الاكسدة الضوئية، اضافة حامض الخليك والسكسنيك، القلويات المختزلة، ازالة الفسفور، التحلل المائي، اضافة الفورمالديهايد وهذه التفاعلات المختلفة تسبب تحويل في الكيزين لتحسين بعض الصفات الوظيفية مثل زيادة قابلية الذوبان في اس هيدروجيني منخفض، انخفاض او زيادة اللزوجة، تحسين صفة الاستحلاب، الخفق، الارتباط بالماء، ان تعرض البروتينات الى المواد الكيماوية تسبب تحويل في الصفات الوظيفية الا ان تلك التحويلات تؤدي الى فقد في القيمة الغذائية ويعتبر تحويل البروتينات عامل مهم في بعض العمليات التصنيعية في صناعة الالبان ومن العمليات الاكثر اهمية في معاملة الحليب بالمنفحة لصناعة الجبن هي التسخين الاولي وتنظيم الاس هيدروجيني للحليب ثم اضافة الفوسفات او السترات للحليب المركز المعقم وهناك عدد من المجاميع الوظيفية على سلسلة الاحماض الامينية لتكوين مشتقات كيماوية ومن السلاسل الجانبية للاحماض الامينية المتوفرة للتحويل الكيماوي (الجدول -98).

جدول (98) بعض المجاميع الوظيفية المتوفرة للتحويل الكيماوي.

المجموعة الجانبية	التحويل الكيماوي
المجموعة الامينية	اضافة قلويات او حامض الخليك او السيليك
المجموعة الكربوكسيلية	استرة واطافة الامين
الكبريتيد الثنائي	اكسدة واختزال
اميدازول	اكسدة او اضافة القلويات
الاندول	اكسدة او اضافة القلويات
الفينول	اضافة حامض الخليك والسكسنيك
السلفاهيدريل	اكسدة او اضافة القلويات
الثايواستر	اكسدة او اضافة القلويات

ان حساسية السلسلة الجانبية للاحماض الامينية في البروتين للتحويل الكيماوي تعتمد على المجاميع الوظيفية الفعالة، ظروف التفاعل، صفات العوامل المحورة ثم القطبية

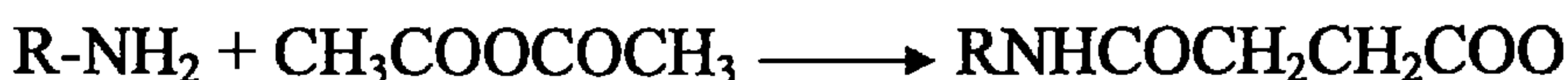
والشحنات للسلاسل الجانبية للأحماض الأمينية، فأن مشتقات المجاميع الأمينية المشحونة بالشحنات الموجبة أو الكربوكسيل المشحون بشحنات سالبة له تأثير على الصفات الوظيفية للبروتين فالشحنات السطحية والمجاميع المحبة للدهن تتغير بسبب التحوير الكيميائي والتغيرات في الصفات ناتجة عن تحوير في نقطة التعادل الكهربائي والتركيب الفيزيائي الذي يؤثر على السلوك الوظيفي للبروتين فان صفات وظيفية معينة يمكن تأثرها بالتحوير الكيميائي مثل قابلية الذوبان، الصفات الحسية، الصفات السطحية، درجة الارتباط بالماء وتكوين التركيب هلامي ثم قابلية الثبات الحراري ومن الجانب التكنولوجي، فأن الكيزين وبروتين الشرش يملك العديد من الصفات المرغوبة كبروتينات دعم الأغذية مثل القيمة الحيوية العالية، سهولة التحضير في الحالة المرتفعة من النقاوة، خالية من السموم وذات لون أبيض وطعم جيد وصفات وظيفية جيدة، الكيزين يملك مساوئ رئيسية هي عدم قابلية ذوبانه في نقطة التعادل الكهربائي مما يمكن استعماله في المنتجات السائلة الحامضية مثل عصير الفواكه والمشروبات الكربونية وهي مهمة لاغناء عجز البروتينات بينما كل البروتينات ائله ذوبانا في نقطة التعادل الكهربائي يسبب زيادة ارتباط الاثصفات المحبة للدهن خفض شحنة البروتين فالكيزين لا يذوب في 4,6 والتحوير الكيميائي للبروتينات مهم في الكيمياء الحيوية وكيفية التعرف على الموقع الفعال للإنزيم وفي تفكك البروتينات بواسطة الاختزال وإضافة الألكيل إلى مجاميع S-S أو بواسطة تغيير شحنة توزيع الشحنة والتغير في الصفات الفيزيوكيميائية مثل البلمرة عن طريق الكواشف ثنائية الوظيفة والتغير في الشحنة أو التعرف على السلسلة الجانبية المحبة للدهن وهناك عدد كبير من الكواشف الخاصة المتوفرة للتحوير الكيميائي للبروتين، بعض الكواشف لا يمكن تطبيقها في الطعام للأسباب سمية وأخرى تكاليفها وتوفرها بكميات كبيرة وهناك عدد من التقانات البسيطة نسبياً الذي يمكن توفرها مثل الأكسدة مع بيروكسيد الهيدروجين والأكسدة الضوئية، الاستله، الألكلة الاختزالية وإزالة الفسفور وتحلل البروتين المحدد والبلمرة عن طريق الفورمالديهايد والفورمالديهايد المعامل مع hydrocolloids وفيما يلي بعض طرق التحوير الكيميائي:

1. الأسيلة **Acylation**: من الطرق الشائعة في التحوير الكيميائي للبروتينات الحليب هي الأسيلة بواسطة استعمال أحماض لامائية لتغير الصفات الوظيفية للكيزين وبروتينات الشرش فأن الأسيلة مع حامض الخليك اللامائي يتضمن ارتباط تساهمي للمجاميع الوظيفية للأسيلة المتعادلة مع المجموعة الأمينية للبروتين مما تسبب دنتره جزئية للبروتين بسبب الاختزال من السلاسل الجانبية للأحماض الأمينية المشحونة والتأثير

يتضمن زيادة قليلة في قابلية الذوبان مع تقليل نقطة التعادل الكهربائي وقد لوحظ بأن تحسين الصفات الوظيفية لبروتينات الشرش وخاصة الفالكتالبليومين يعتمد على الأسيلة فان أسيلة بروتينات الشرش تحتاج مواد مستحلبة عالية النشاط وارتباط الماء ثم لزوجة عالية، معاملة بيتا كيزين بواسطة حامض الخليك اللامائي، حامض البروبيونيك والبيوتريك تزيد من حركة البروتينات وتقلل من حساسيتها للكالسيوم الأيوني إلا أنها تقلل قابلية الذوبان في أس هيدروجيني تحت نقطة التعادل الكهربائي ثم تقلل ترسيب الكبريتات في أس هيدروجيني من 4-6 مما يجعلها ذائبة في الأغذية متوسطة الحموضة إلا أنها ليست حامضية واثناء تلك العملية يحصل استبدال لمجاميع الأمينية إلى مجاميع متعادلة أو غير أيونية مما تغير في الشحنات الكهربائية على البروتين ومن ثم تفكك الكيزينات وفقد التركيب الحبيبي والحلزوني مما تزيد من قابلية الذوبان وتقليل نقطة التعادل الكهربائي والتخثر الحراري وتكوين تركيب هلامي إلا أن إضافة حامض الخليك ثلاثي الكلور يغير قابلية كابتا - كيزين لتثبيت الفا - أس - 1 - كيزين بوجود أيون الكالسيوم بواسطة تحوير كابتا - كيزين فأن الأسيلة لمجاميع إيسيلون في الحامض الأميني اللايسين تسبب تغيرات في تلك الحامض الأميني مما يؤثر ذلك على القيمة النوعية الغذائية من البروتين فأن مشتقات البروتين تلك صفات وظيفية إضافية مقارنة مع البروتين الأم.

2. السكسنه Succinylation: من الطرق المستعملة في التحوير الكيميائي للبروتينات في الحليب وذلك باستعمال حامض السكسنيك حيث تتفاعل البروتينات مع حامض السكسنيك اللامائي مما يؤدي ذلك إلى ارتباط تساهمي للمجاميع الأمينية اللايسين مما يؤثر ذلك على التركيب الفيزيائي للبروتين والسلوك الوظيفي أكثر من إضافة حامض الخليك اللامائي حيث تحصل قوة تنافر بسبب الشحنات السالبة الذي تؤدي إلى دنثرة السلاسل الببتيدية، التغيرات في الصفات الوظيفية مرتبطة بإضافة حامض السكسنيك مما يزيد ذلك من قابلية الذوبان، ارتباط الماء والصفات السطحية وتحسين قابلية الذوبان بسبب سهولة اختراق الماء للبروتينات المدنثرة لأن ذلك له تأثير على الاستحلاب وتكوين الرغوة الذي يعتمد على قابلية الذوبان العالية، فأن إضافة حامض السكسنيك يؤدي إلى تحسين الصفات الوظيفية فأن تأثير الأسيلة على الصفات الفيزيوكيميائية لبروتينات الحليب المدنثرة لم تدرس بشكل كامل والتأثير الوظيفي لإضافة حامض السكسنيك على بيتا لاكتوكلوبيولين والبيومين مصل الدم وقد لوحظ زيادة اللزوجة بسبب الدنثرة وتحدد تركيب البروتين ووجود الشحنات تزيد من تنافر جزيئات البروتين الذي تكون مسؤوله عن زيادة تنافر الشحنات، التوازن بين

الجزئيات الاحادية والثنائية فان بيتا لاكتوكلوبيوولين له تأثير على زيادة تنافر الشحنات فالصفات الوظيفية وتطبيق الاحماض في الاغذية يؤدي الى دنتر البروتينات



وملك مشتقات حامض السكسينيك طعم صابوني ولا تسبب تاثير في الثبات الحراري الا انها تزيد الثبات الحراري لبروتينات الشرش وتخفض من القيمة الغذائية واثناء تلك العملية يحصل استبدال المجاميع الامينية السالبة الى مجاميع متعادلة أو غير ايونية مما تغير في الشحنات الكهربائية على البروتين وازافة حامض السكسينيك يسبب ترسيب بروتينات الشرش في اس هيدروجيني 8 نتيجة زيادة ارتباط الماء، اللزوجة وصفة الاستحلاب مع فقد قليل في النوعية الغذائية حيث يحصل تكوين اصرة بين حامض السكسينيك واللايسين في البروتين المحور الذي تقاوم تحليل البروتين بواسطة الترسين الا انها لا تقاوم المنفجة فان تلك العملية تحسن من قابلية الذوبان في اس هيدروجيني 4,4 وتجعل المنتجات مناسبة للاستعمال في المشروبات الغازية كما ان اضافة حامض السكسينيك له تأثير عكسي على قابلية الخفق للبروتين في درجة 80م والقيمة الغذائية ولكن تزيد ثبات بروتينات الشرش لأن الكالسيوم الايوني استبدل بواسطة الصوديوم الايوني وتطيل وقت تكوين التركيب الهلامي وتجعل المنتج اكثر شفافية ومطاطية الا ان ثبات الخفق يصل اقصاه في اس هيدروجيني 37% كالسيوم مستبدل وازافة السكسينيل لمجاميع الامين من نوع ايسيلون في اللايسين في البروتينات المدنتره حراريا ينتج مشتقات الذي تكون عوامل استحلاب افضل من البروتين الاصلي ومستحلبات البروتين تنتشر فوق سطح القطرات الزيتية خلال الاستحلاب، الشحنات السالبة في بروتينات الشرش المسكسنة في منطقة تداخل الماء -الزيت ناتج عن تنافر الشحنات بين القطيرات الذي يسلكها المستحلب فالعوامل الاضافية هي تغيرات في الشحنة السطحية من البروتين بواسطة السكسنة مما يؤدي ذلك الى عدد من التغيرات في الصفات الفيزيوكيميائية من البروتين كزيادة الصفات الوظيفية ويمكن اجراء تحويلات في مجاميع الكربوكسيل للسلسلة الجانبية من الاحماض الامينية غير الاساسية مثل الاسبارتيك والكلوتاميك وهذه الاحماض الامينية غير الاساسية لها تأثير عكسي على النوعية الغذائية للبروتينات المحورة مع شحنة موجبة في اس هيدروجيني معين فان التداخلات الالكتروستاتيكية بين البروتينات ومشتقاتها ذات الشحنة الموجبة يؤدي الى تكوين معقدات.

3. الاسترة Esterification: يمكن استرة البروتينات بواسطة انتشارها في كحول يحتوي حامض كحامل مساعد مثل حامض الهيدروكلوريك وتتم الاسترة لمجاميع الكربوكسيل في البروتينات مع الايثانول لانتاج بروتينات ذو سالبية نسبية في اس هيدروجيني 7 ناتجة عن تحطيم مجاميع الكربوكسيل السالبة الشحنة للحامض الاميني الاسبارتيك والكلوتاميك فإن هناك عدد محدود من المجاميع الوظيفية متوفرة في السلاسل الجانبية من الاحماض الامينية في البروتينات لمشتقات لانتاج انواع من البروتينات فان استرا المثلل والاثلل لمجاميع الكربوكسيل في البروتينات لانتاج بروتينات مع شحنة موجبة فان استرات البروتينات يجب ان لا تكون سامة.



من الصعب تحضير الاسترات مباشرة من البروتينات باستعمال كحولات طويلة السلسلة، حيث تحصل استرة داخلية محفزة بالحامض من استرات المثلل البروتينية في الكحولات العالية لانتاج بروتينات محبة للدهن واسترة بيتا لاكتوكلوبولين بوجود الميثانول او الايثانول في فترة عدة ايام بدرجة 4م مع بروتين مذاب في الكحول ويمكن ازالة الكحولات باستعمال تحلل لاغشائي واسترجاع البروتين بعد الجفيد واعتمادا على الكحول وظروف التفاعل، فان مدى الاسترة يختلف لحد ما ونسبة عالية من البروتينات تلك نقطة تعادل كهربائي قريبة من اس هيدروجيني 5 ومشحونه بشحنة سالبة في اس هيدروجيني متعادل حيث يمكن تقليل الشحنات السالبة بواسطة التحويل الكيميائي لمجاميع الكربوكسيل الحرة للامحاض الامينية مثل حامض الاسبارتيك والكلوتاميك، تغير صافي الشحنات من السالب الى الموجب في اس هيدروجيني ناتج عن توزيع التداخلات الكهربائية في تركيب البروتين وهذه التداخلات ممكن ان تزيد او تغير السلوك الوظيفي حيث ان التحويل للامحاض الامينية غير الاساسية مثل الكلوتاميك والاسبارتيك اكثر من اللايسين واسترة مجاميع الكربوكسيل بوجود حامض الهيدروكلوريك الكحولي له تأثير على بيتا - لاكتوكلوبولين الذي يزيد نقطة التعادل الكهربائي واسترة البروتينات مع الايثانول او الميثانول ينتج مشتقات مع 55% و 83% من مجاميع الكربوكسيل المحورة مما ينتج نقطة تعادل كهربائي بين 7 و 10، تأثير زيادة الشحنات الموجبة على التركيب الشكلي لبيتا - لاكتوكلوبولين مع زيادة الشكل العشوائي مما يؤدي ذلك الى دنثرة الجزيئة وهذه التغيرات في صافي الشحنات والتركيب الشكلي على عملية اضافة الاستر لبيتا لاكتوكلوبولين مما يؤثر ذلك على الصفات الوظيفية المختلفة. المشتقات ذو الشحنات الموجبة تسلك تفاعلات داخلية كهربائية قوية مما تسبب اختزال في الشحنات السطحية بين الحبيبات ناتجة عن

انخفاض وقت التثثر والنشاط المستحلب لاضافة الاستر اقل مما للبروتينات الطبيعية، استرة مجاميع الكربوكسيل في الفا - اس - 1 - كيزين وكابا - كيزين مع الكلايسين، المثلل استر يقلل حساسية الفا - س كيزين المرتبط وقابلية كابا - كيزين لتثبيت الفا - اس - كيزين بوجود ايون الكالسيوم فإن إضافة الميثان للكيزين يكون أكثر ذوبان من الكيزين غير المحور في اس هيدروجيني من 3 - 9 إلا أن البيوتان والبنزين تجعل الكيزين أقل ذوبان في مدى اس هيدروجيني بين 3 - 10 فالكيزينات المحورة بواسطة البيوتان تقتص نسبة عالية من الرطوبة مقارنة إلى الكيزين غير المحور إلا أن صفة الاستحلاب تزداد للكيزينات المحورة ماعدا الكيزين المحور بواسطة البيوتان، أن استرة بيتا لاكتوكلوبيولين مع الميثانول، الايثانول والبلوتانول ناتج عن زيادة الصفات المحبة للدهن، تتداخل البروتينات المؤسرة مع البروتينات ذات الشحنة السالبة لتكوين معقدات غير ذائبة أو ذائبة، الصفات الفيزيائية للمعقدات يعتمد على التركيب البنائي والصفات للبروتينات المتداخلة، التكوين المسيطر عليه لمعقدات البروتين غير الذائبة ينتج بروتينات في قمة التطور ومن المعقدات الذائبة يمكن زيادة صفاتها الوظيفية، بعض المعقدات أكثر amphiphilic الذي تنتج مواد سطحية، فالبروتينات المؤسرة هي مواد تخثر للبروتين في عملية لتكوين تراكيب بنائية غير ذائبة وعند خلط محاليل البروتين يحصل تكوين استرات امثيل او الاثيل للبروتين بيتا لاكتوكلوبيولين في قيم اس هيدروجيني من 7,8 - 9,3 لتكوين معقدات غير ذائبة مع كبريتات ذو نقطة تعادل كهربائي 7 ويحصل تجمع البروتينات غير الذائبة بسهولة الذي يمكن فصلها بواسطة الطرد المركزي بسرعة 40000 ج/دقيقة، التداخلات اللاكتروستاتيكية بين البروتينات يمكن حسابها كميًا بواسطة تسحيح كمية ثابتة من الكيزين في محلول مع زيادة كمية استرات بيتا لاكتوكلوبيولين وإزالة المعقدات غير الذائبة بواسطة الطرد المركزي يسبب زيادة البروتينات المتبقية في الراشح فالتحويرات الكيميائية والفيزيائية للبروتينات ناتج عن عدم الالتواء جزئياً لسلاسل الببتيد المتعدده لتعرض الأحماض الأمينية المحبة للدهن فإن التداخلات المحبة للدهن مهمة في التواء البروتينات وفي ارتباطها والتغيرات في الصفة المحبة للدهن السطحية للبروتينات كتسلسل للمعاملات الفيزيائية والكيميائية الناتجة عن التغيرات في الصفات الوظيفية للبروتينات في الصفة المحبة للدهن للبروتينات المؤسرة.

4. إضافة الاميد Amidation: يمكن تغيير مجاميع الكربوكسيل بواسطة إضافة الاميد عند استعمال Carboimide حيث يحصل تكثيف مجاميع الكربوكسيل مع ايون الامونيوم لتعطي Glutamate, Asparate ثم إلى اسبارتيك وكلوتاميك كما أن

اضافة الامين يخفض 78% من مجاميع الكربوكسيل المتوفرة مما ينتج بروتين محور مع نقطة تعادل كهربائي 10 مقارنة مع 5,2 لبيتا لاكتوكلوبيولين الطبيعي. تأثير زيادة الشحنات الموجبة على التركيب الشكلي لبيتا لاكتوكلوبيولين مع زيادة الشكل العشوائي مما تؤدي الى دنترية الجزيئة وهذه التغيرات في صافي الشحنات والتركيب الشكلي على عملية اضافة الامين لبيتا لاكتوكلوبيولين مما يؤثر ذلك على الصفات الوظيفية المختلفة.

5. الفسفرة phosphorylation: ترتبط مجموعة الفوسفات تساهميا مع البروتين بواسطة التفاعل مع اوكسي كلوريد الفسفور أو ميتا فوسفات الصوديوم، حامض خامس اوكسيد الفسفور الذائب في حامض الفوسفوريك، حامض الفوسفوريك مع Trichloroacetonitrile وتتضمن الفسفرة الكيمياء لبروتين مشتقات من اهدروكسيل للامحاض الامينية مثل السيرين، الميثيونين أو تتضمن النتروجين الاميني او مجموعة الاميدازول للايسين والهستيدين بالاضافة الى ذلك ننتفاعل مع اوكسي كلوريد الفسفور لتكوين ترابط عرضي في تركيب البروتين وطبيعة الترابط العرضي غير معروفة وهي جسور فوسفات أو جسور ببتيد مشابه لأن سطح البروتين يكون محب للدهن او تتداخل بين الماء والبروتين مما تؤثر على قابلية الذوبان، امتصاص الماء، اللزوجة وتكوين تركيب هلامي ثم الصفات السطحية الاخرى حيث تزداد اللزوجة بعد الفسفرة، زيادة ارتباط الماء عند الفسفرة للكيزين واللايزوزيم بينما تقلل للمحالييل السائلة حيث ان الترابط العرضي للبروتين يحدث بسبب تفاعل اوكسي كلوريد الفسفور هو السبب في انخفاض اللزوجة الا ان معاملة بروتين فول الصويا مع ميتا فوسفات ثلاثية الصوديوم تزيد قابلية الذوبان بالماء وسعة الارتباط بالماء ثم الاستحلاب وصفات الخفق ويزداد تأثير الفسفرة الكيمياء لبيتا لاكتوكلوبيولين قبل التحويل لبروتينات الشرش فان التفاعل مع اوكسي كلوريد الفسفور في اس هيدروجيني 8,9 ينتج مشتقات تحتوي 13 جزيئة فسفور لكل جزيئة بروتين حيث ان النتروجين للامحاض الامينية، اللايسين والهستيدين هي المجاميع الاساسية للارتباط، فان تحسين قابلية الثبات تقل من نقطة التعادل الكهربائي للبروتين المفسفر وزيادة الشحنات السالبة يزيد تنافر جزيئات الدهن مع البروتين كما ان ازالة الفسفور من الكيزين تحدث بسرعة بدرجة حرارة منخفضة 30 م بواسطة استعمال 0,1ع من هيدروكسيد الصوديوم، اربعة من مجموع خمسة مجاميع فوسفيت لبيتا لاكتوكلوبيولين تنتج بواسطة عملية ازالة او طرد من نوع بيتا ما تنتج dehydroalanine الذي يمكن اختزاله الى الانين بواسطة عملية الهدرجة وتحويل فوسفوسيرين الى الانين له تأثير



على الصفات الوظيفية للكيزين، ان معاملة الحليب الفرز بواسطة هيدروكسيد الكالسيوم الى اس هيدروجيني 11,7 او معاملة الكيزين مع الفوسفات المعقدة او السترات تزيد من قابلية الخفق واللزوجة وكذلك صفة الاستحلاب ويمكن تحويل مجاميع الكربوكسيل الحامضية للبروتينات بواسطة الاسترة او تكوين اميد الذي يزيد من نقطة التعادل الكهربائي، تحويل الفا - اس - 1 - كيزين كيميائيا بواسطة خامس اوكسيد الفسفور في حامض الفسفوريك يعطي مشتقات مع كمية من الفوسفات المرتبطة، ازالة الفسفور من الحليب المعدل 60% ناتج عن تكوين خثرة طرية عند التخثر بواسطة المنفحة لان التخثر يؤدي الى تكوين جسور ملحية بين مجاميع الفوسفوسيرين فالتحلل المائي للبروتين بواسطة الترسين يزيل مجاميع الفوسفوسيرين الذي يعطي خثرة اقل تماسك من الكيزين الطبيعي.

6. **أضافة الثايول Thiolation:** تقدر الصفات الوظيفية في عدد من البروتينات بواسطة مجاميع الثايول والكبريتيد الثائية الذي تلعب دوراً مهماً في الصفات الفيزيائية والتركيب الكيميائي والبنائي للبروتينات لذلك فإن تشويه او تكسير اواصر الكبريتيد الثنائية يعطي صفات مطاطية لزجة ومن البروتينات الذي تتاثر بواسطة مجاميع السلفاهيدريل او الكبريتيد الثنائي هي بيتا لاكتوكلوبيولين وكابا كيزين البقري الذي تكون معقدات مرتبطة مع الكبريتيد الثنائي عند التسخين الذي يمنع تكوين تركيب هلامي للحليب المعقم، الصفات الوظيفية لبروتينات الحليب او الاغذية تتأثر بصورة مباشرة او غير مباشرة بواسطة مجاميع السلفاهيدريل على تكوين التركيب الهلامي هي المطاطية، التركيب النسيجي، اللزوجة والثبات الحراري وهذه الصفات تتغير بسبب تفاعلات الاكسدة والاختزال الناتجة عن اعادة ترتيب مجاميع الكبريتيد الثنائية ذات صفات وظيفية مختلفة كما يمكن ان يحصل تحويل لبعض الصفات الفيزيائية للبروتين بواسطة الارتباط التساهمي لمجاميع السلفاهيدريل الجديدة، اضافة مجاميع السلفاهيدريل الى البروتينات يحدث تغيرات مناسبة التركيز.

7. **الكلالة الاختزالية Reductive alkalation:** اضافة اميثانول لا يستعمل لتحسين الصفات الوظيفية لبروتينات الحليب لأن لها تأثير على صفات البروتين ومن الاهداف الاخرى لاضافة مجاميع اميثانول الى البروتين بدون تأثير على الشحنات هي التركيب الفيزيائي، السلوك الوظيفي لأن اضافة اميثانول الى البروتين وخاصة المجاميع الامينية يمنع تفاعلات ميلارد خلال عمليات التصنيع والخزن للاغذية الحاوية الكربوهيدرات ويمكن اجراء تفاعل اميثانول مع المجاميع الامينية او التفاعل مع الفورمالديهايد فإن اضافة تلك المركبات الى الفا - اس كيزين ، بيتا - كيزين لها

تأثير قليل على الصفات الفيزيوكيميائية للبروتينات فلا يحصل تغير في قابلية الذوبان، حركة البروتينات كهربائياً وحساسيتها للكالسيوم الأيوني بينما يسبب تغيرات ثانوية في صفات بيتا لاكتوكلوبيولين بإضافة المثلين لغاية 80% من المجاميع الأمينية لا يسبب تغير في محتوى السلفاهيدريل الحر أو حركة البروتينات كهربائياً إلا أنه يسبب تغير في نقطة التعادل الكهربائي فقط وحدة واحدة من الأس الهيدروجيني والتركيب الفيزيائي للبروتين كما تنخفض القلوويات المضافة لزوجة الكيزين والانخفاض له علاقة مع المجاميع البديلة.

8. الروابط التساهمية للحمض الأمينية: تستعمل لتحسين القيمة الغذائية والصفات الفيزيائية لبروتينات الحليب فأن تحسنت القيمة الغذائية لبروتينات الشرش غير ضرورية، بل يجب زيادة الصفات السطحية بواسطة ارتباط الحمض الأمينية المحبة للدهن لتعطي طبيعة امفوتيرية للبروتينات فأن إضافة التربتوفين، الكلايسين، الانين، الميثيونين، النيتروجين - أسيل، ميثيونين، حامض الأسبارتيك، الأسبارجين إلى الكيزين يحصل ارتباط تساهمي لتلك الأحماض الأمينية إلى المجموعة الأمينية للكيزين مما يسبب تغيرات في التركيب الفيزيائي بينما قابلية الذوبان واللزوجة للكيزين لا تتأثر بالارتباط التساهمي بسبب فقد التركيب البنائي الثلاثي.

9. إضافة بيروكسيد الهيدروجين: تعريض بعض منتجات الألبان إلى بيروكسيد الهيدروجين خلال البسترة أو التعقيم البارد للحليب أو الشرش أو خلال عملية حفظ الحليب ومنتجاته تسبب أكسدة الميثيونين، السستين والسستائين مما تجعل بروتينات الشرش حساسة للارتباط مع بيروكسيد بتركيز 0,1-1% والمعامله بدرجة حرارة 54م الذي تسبب تحطيم كامل لمجموعة السلفاهيدريل في بيتا لاكتوكلوبيولين حيث يطرأ تغير حراري لكل بروتينات الشرش لأن التسخين بدرجة حرارة 24 م بوجود بيروكسيد الهيدروجين يسبب تغير في صفات الرغبة بسبب التحوير الكيميائي لأن أكسدة الكيزين بواسطة بيروكسيد الهيدروجين تجعل الكيزين أكثر حساسية للتحلل المائي بواسطة الانزيمات وأكثر ذوبان في أس هيدروجيني 4,6 ويعتبر بيتا كيزين أكثر حساسية للأكسدة إلا أنها تقلل من قابلية تكوين الرغبة واختزال القيمة الحيوية مع تغير في توزيع الشحنات وزيادة الثبات الحراري.

10. إضافة القلوي: تأثير المعاملة القلوية على البروتينات ناتجة عن تغيرات في الصفات الفيزيائية والكيميائية لأنها تساعد في تكوين روابط عرضية للحمض الأمينية في البروتينات مما تكون غير حساسة للهضم بسبب تغيرات في الصفات الفيزيوكيميائية وانخفاض قابلية الهضم واختزال نوعية الغذاء وتكوين مواد سامة.

11. النترته Nitration: كل الفيروسينات لالفا - اس 1- كيزين وكابا - كيزين يحصل لها نترته بواسطة اضافة tetranitromethane ويحصل تحوير 4-8 فيروسينات في كابا - كيزين الذي تؤثر على ثبات الفا - اس 1- كيزين الا انه عندما تكون من 4-12 فيروسين في الفا - اس 1- كيزين فلا يحصل تكوين معقد مع كابا - كيزين حيث ان مجاميع الارجنين في الكيزين الكامل تلعب دوراً مهماً في تحتر الحليب فلا يحصل تحتر في الحليب عندما تحصل عملية النترته، ان نترته انزيم اللايزوزيم مع رباعي نيتروميثان يقلل من النشاط التحليلي بمقدار 50% فقد في انزيم chitinase الذي يشبه الفقد في نشاط الانزيمات التحليلة ولا توجد علاقة مباشرة بين نسبة التغير في نشاط ونسبة التغير في الفيروسين في نشاط انزيم اللايزوزيم، استلة التايروسين في انزيم اللايزوزيم لبياض البيض لا يغير من نشاط الانزيمات التحليلة وهذه الاحماض الامينية لا تلعب دوراً في نشاط الانزيم.
12. اضافة الكربوهيدرات: اضافة السكريات السداسية مثل اللاكتوز، الكلوكتوز والفركتوز الى المجموعة الامينية للايسين يسبب ارتباط تساهمي مع البروتينات مما تحتل القيمة الغذائية وقابلية الهضم مما تزيد من اللزوجة للبروتينات.
13. الاستلة: خلال استلة اللايسين يقل نشاط انزيم اللايزوزيم ومعدل التثبيط يتناسب مع كمية الانهيدريد للخلايا المضافة وتكون كمية انهيدريد الحامض من 5-10 ميكرو لتراملغم بروتين وهناك 11 حامض اميني في الانزيم تكون متوفرة للاستلة في انزيم حليب الابقار بينما انزيم حليب الام وبياض البيض تحتوي 6 او 7، للمقارنه بين استلة الانزيمات الثلاثة فان نسبة التغير في النشاط مقبولة بواسطة نسبة التغير في الاحماض الامينية الحرة وهذه القيمة تساوي 1 لكل الانزيمات الثلاثة لكل 1% تحوير للمجاميع الثلاثة وهناك انخفاض 1% في النشاط وسرعة تثبيط الانزيم لبياض البيض اكثر سرعة من انزيم حليب الام او الابقار ويملك حليب الام والابقار نشاط chitinase بالاضافة الى نشاط تحلي lytic وتأثيرات الانزيم على الكيتين له علاقة قريبة الى تأثيراته على جدران الخلايا الميكروبية، اللايسين يساهم مع ارتباط الانزيم مع جدران الخلايا البكتيرية ذات الشحنة السالبة حيث يحصل فقد قوة التجاذب الالكتروستاتيكية بواسطة الاستلة.
14. الاكسدة: تتم اكسدة التربتوفين بواسطة اللايزوزيم في حليب الابقار مع N-bromosuccinimide وهناك فقد قليل للنشاط فان اكسدة حامض اميني واحد فقط من التربتوفين في اللايزوزيم حليب الام يؤدي الى فقد كامل للنشاط فالنقص في نشاط انزيم لايزوزيم حليب الام يشبه الى تأثير العامل المؤكسد على اكسدة

للايزوزيم بياض البيض وتحصل أكسدة 5 من 6 أحماض أمينية من الترتوفين بواسطة اللايزوزيم لحليب الأم عندما يتعرض إلى N-succinimide بوجود 8 مولار يوريا.

**ثانياً: التحوير الانزيمي:** التحوير الانزيمي لبروتينات الحليب يسبب تحوير تحلي للبروتينات لتحسين قابلية استساغتها وقابلية ثباتها عند التخزين وتختلف عمليات تحليل البروتينات حيث يحصل تحليل البروتين بفعل الانزيمات الذي تسببها الاحياء المجهرية المسؤولة عن التخمر وتعتبر النوعية التغذوية والصفات الوظيفية للبروتينات من الصفات المهمة في مجال الاستفادة من البروتينات فالصفات الوظيفية للبروتينات ناتجة عن ارتباط صفاتها الفيزيائية والكيميائية الذي تعطي السلوك المرغوب في الغذاء ويمكن تحوير الصفات الوظيفية للبروتينات لكي تكون مناسبة في عمليات التصنيع بفعل الانزيمات المحللة لها فالتحوير الانزيمي للبروتين يحسن من قابلية الاستساغة وقابلية الثبات عند التخزين وهي ناتجة عن تحليل محدود للبروتين مع تحرير الانزيمات المحللة للبروتين الذي تسبب فصل اواصر ببتيدية معينة وهدم الاواصر الببتيدية ينتج التحويرات الاساسية التالية:

1. زيادة في عدد المجاميع القطبية مثل  $-NH_3^+$ ,  $-COO^-$  والزيادة في الصفة المحبة للدهن.
2. انخفاض في الوزن الجزيئي للسلاسل الببتيدية.
3. تغير في الهيئة الجزيئية مما يسبب انخفاض حجم البروتين مع تغيرات في قابلية الذوبان والصفات الوظيفية.

يمكن تغير الصفات الوظيفية للبروتينات بواسطة النشاط الانزيمي عن طريق تحليل جزيئي للببتيد المتعدد وهناك محاسن عديدة للاستفادة من الانزيمات للتحوير المرغوب لاجزاء من البروتين ومن الانزيمات المستعملة على نطاق واسع هي البروتينيزات وهي تستعمل لتحوير بروتينات الاغذية حيث يحصل تحليل الاصرة الببتيدية المنتجة لاختزال الوزن الجزيئي مما تسبب تغيرات تركيبية في الشكل وتزيد المجاميع المحبة للماء بسبب المجاميع الامينية والكربوكسيلية الجديدة والتاثير العام على حجم، التركيب والقطبية الناتجة عن تحليل مائي للبروتين مما تغير في الصفات الوظيفية للبروتين، الصفات الناتجة تعتمد على درجة التحلل المائي للبروتين الذي يتاثر بواسطة نشاط معين من البروتيز، الصفات الفيزيائية والكيميائية للمادة البروتينية التي يعمل عليها الانزيم ثم ظروف التفاعل مما تزيد من قابلية الذوبان للبروتين وتقل اللزوجة مع تقدم مرحلة التحلل المائي بالاضافة الى ذلك تؤدي الى تقليل التركيب الهلامي وتزيد حجم الرغوة عند الخفق وتقلل من ثبات الرغوة

مما تزيد الثبات الحراري للحليب كما يمكن ان تؤثر على نشاط الاستحلاب ويستعمل الترسين لتحليل بروتينات الشرش حيث يمكن الحصول على ذوبان كامل لالفا لاكتالبيومين وازافة الترسين لمدة 3 ساعات في اس هيدروجيني 8 وبدرجة 55 م لتكوين خليط من ببتيدات تتراوح في وزنها الجزيئي من 500-5000 حيث تجعل بروتينات الشرش اكثر ثباتا للترسيب عند المعاملة الحرارية وكم يمكن استعمال المنفحة لتحلل كابا - كيزين لتكوين كيزين منفحة او خثرة الجبن كما يمكن استعمال بروتينيزات اخرى لتحويل بروتينات الحليب فان استعمال الانزيمات المحللة للبروتين يغير من قابلية الذوبان والصفات الوظيفية للبروتينات فالتحليل الانزيمي للكيزين ناتج عن تكوين ببتيد مر الذي يحتوي نسبة عالية من الاحماض الامينية المحبة للدهن حيث ان التحلل المحدود للكيزين لا ينتج طعم مر فالطعم المر للببتيد يمكن ازالته من الكيزين بواسطة طرق تكنولوجية مختلفة ويستعمل التحليل الانزيمي لتحسين قابلية الذوبان والصفات الوظيفية لبروتينات الشرش حيث تسعمل منتجات الكيزين التجارية في الحلويات، الخفق للقشطة ومنتجات غذائية اخرى فالتحليل الانزيمي للكيزين الحامضي يحسن من قابلية الذوبان الا انه يعطي نواتج ذو طعم مر لذلك يجب السيطرة على درجة التحلل المائي بواسطة انتخاب انزيم مناسب ودرجة حرارة مناسبة فالتحويلات الانزيمية للكيزين تتضمن ازالة الفسفور او اضافة الفسفور بواسطة معاملة الكيزين مع الفوسفاتيز والكيزين كاينيز مما تعطي تغيرات في قابلية الذوبان حيث تكون البروتينات ذائبة كليا بواسطة الانزيمات وجزئيا بواسطة معاملتها مع الترسين، الببسين او البروتيز من *Bacillus subtilis* فالتحليل المائي لبروتينات الشرش مع الببسين والبروتيز يقلل من سعة الاستحلاب للدهن مما يزيد حجم الرغوة بواسطة تحلل مائي محدود الا انه يقلل مع زيادة التحلل المائي بينما تقل قابلية ثبات الرغوة. ومن تحديدات استعمال البروتينات في تحسين الصفات الوظيفية هي صعوبة تحديد درجة التحلل المائي للبروتين لأن الانزيمات يمكن تثبيطها حراريا مما يسبب تغيرات غير مرغوبة في البروتين مثل عدم الذوبان، تكوين طعم مر عند التحلل المائي لبعض البروتينات وهذا الطعم المر له علاقة بالاحماض الامينية المحبة للدهن.

**ثالثا: التحويل الحراري:** يمكن تحويل الصفات الوظيفية للبروتينات بواسطة المعاملات الحرارية او تكوين معقدات للبروتينات فان معظم التطبيقات الغذائية تحتاج اشكال مدنترة من البروتينات لأن قابلية الذوبان لها تأثير على الصفات الوظيفية للبروتين فالمعاملة الحرارية بدرجة حوالي 70 م تكون حرجة للصفات الوظيفية لبروتينات الشرش في أو قرب تلك الدرجة، فان قابلية الذوبان ونشاط تكوين الرغوة وصفة الاستحلاب تبدأ

بالانخفاض حيث ان ارتباط الماء واللزوجة تبدأ بالازدياد لذلك فإن المعامله الحرارية بدرجة 40-65 م تكون مناسبة لتحسين صفات تكوين الرغبة الا ان تسخين بروتينات الشرش لدرجة 60-65 م لمدة 30 دقيقة قبل الخفق ناتج عن تقليل وقت الخفق وتحسين صفات تكوين الرغبة والثبات الا انه يحصل تغير في صفات الرغبة مع زيادة دنتره بروتينات الشرش، المعامله الحرارية في اس هيدروجيني 7,5 وتزيد من نشاط مجموعة السلفاهيدريل وتسبب تداخل بين مجموعة السلفاهيدريل مع الكبريتيد الثنائي مما تحسن من الصفات الفيزيائية فالمعامله الحرارية المعتدله تزيد صفات تكوين الرغبة لمركز بروتينات الشرش حيث ان زيادة الحرارة يزيد اللزوجة وهناك علاقة بين الدنتره الحرارية والصفات الوظيفية للبروتين فإن درجة الحرارة 90م\15 دقيقة في اس هيدروجيني منخفض تستعمل لتقييم واستعادة بروتين الشرش مع صفات جيدة لبيئما في اس هيدروجيني 3,5 ناتجة في خفض قابلية الذوبان، زيادة امتصاص الماء، زيادة اللزوجة، انخفاض درجة الحرارة، التركيب الهلامي بينما الذوبان كمركز بروتينات الشرش في اس هيدروجيني 2,5 وتسخين الحليب يؤدي الى تداخل بيتا لاكتوكلوبيولين وكابا كيزين عن طريق كبريتيد ثنائي، دنتره بروتينات الشرش ثم تجمعها مع ارتباط الفوسفات الفردية مع حبيبات الكيزين، تجمع حبيبات الكيزين او معقدات بروتينات الشرش المدنتره، تفاعلات ميلارد الناتجة عن تداخل بين اللايسين مع اللاكتوز وتكوين طعم مطبوخ من تفاعلات مجاميع السلفاهيدريل -الكبريتيد الثنائي.

### بروتينات الحليب المحورة

تحصل تغيرات كيميائية في التركيب البنائي للعديد من بروتينات الحليب وعمليات التصنيع والخزن ناتجة عن الاختلاف في درجات التحوير الكيميائي للبروتينات والذي لها تأثير على قابلية الهضم والامتصاص وايض البروتينات المحورة فإن بعض التغيرات الكيميائية تكون اولية وتأثيرها على الهضم لأن توفرها للامتصاص حيث يقل الامتصاص او يمنع الامتصاص أو ينافس مع الاجزاء غير المتغيرة لنقلها عبر الجدار المعوي وانخفاض امتصاصها والنواتج قد تكون سامة او ذات وظيفة حيوية antagonist انواع التفاعلات الذي تحدث هي تكثيف الاحماض الامينية وتفاعلات ميلارد لأن ازالة مجموعة الامين من السستائين او الثريونين او السيرين يؤدي الى dehydro Alanine واستخلاص البروتين من ذرة الكربون الفا يحفز بواسطة الهيدروكسيد وهي تفاعلات سريعة في الاس الهيدروجيني القلوي وتتكون كتله من dehydroalanine بدرجة حرارة عالية او اس قلوي وهذه المركبات المترسبة من نوع vinyl المضافة مع اللايسين والسستين لتعطي روابط عرضية

من اللايسين -الانين او lanthionine ويحفز تفاعل اللايسين مع الكلوتاميك بوجود الحرارة لانتاج كلوتاميل - لايسين المرتبط عرضيا ويحصل تكوين lysinoalanine عن طريق تفاعلات استبدالية مثل تفاعل المجموعة الامينية من نوع  $\gamma$  في اللايسين مع ذرة الكربون  $\beta$  في السيرين ويحدث فقد اللايسين المتوفر عند تفاعل الحامض مع السكر المختزل الذي يحدث في تفاعلات ميلارد وتستمر هذه التفاعلات خلال خزن الروتينات بوجود السكريات المختلفة مما يؤثر ذلك على انخفاض مستمر في المتوفر الحيوي للحامض الاميني اللايسين كما تحدث تفاعلات كربونيل امين الذي تسبب فقد الحامض الاميني اللايسين المتوفر مثل تفاعلات الالديهايدات المتكونة من اكسدة الدهون.

### تأثير عمليات التحويل على الصفات الفيزيائية للبروتينات

- أ. الحرارة: تزيد صفات الاستحلاب، تكوين الرغوة مع تسخين متوسط وتزيد اللزوجة مع تسخين مرتفع في حالة الاس الهيدروجيني المعتدل الا انه عندما الاس الهيدروجيني حامضي انه يزيد اللزوجة للبروتين ويزداد امتصاص الماء وتقل درجة تكوين الهلام بينما في اس هيدروجيني قلوي انه يسبب ذوبان بروتينات الشرش.
- ب. التبادل الايوني: التبادل الايوني او ازالة الاملاح من الطرق الذي تسبب تغير عام في الصفات الوظيفية فأن تحسين الصفات للتركيب الفيزيائي وقابلية الثبات الحراري ثم التركيب الهلامي، ثبات غلاف حبيبة الدهن تجاه التجمع في القهوة، تغير قابلية الثبات الحراري لحبيبة كيزين في الحليب المعقم.
- ج. معاملة المنفحة: تحلل مائي لكابا - كيزين في الموقع 105 و 106 لتكوين بارا - كابا - كيزين وتغير قابلية ثبات حبيبة الكيزين، تكوين خثرة في الجبن ووصناعة كيزين المنفحة وتحليل غير محدود للبروتين خلال انضاج الجبن.

### طرق تقدير الصفات الوظيفية للبروتينات المحورة

تعتمد تلك الطرق على قياس أو تقدير الصفات الوظيفية مع الأخذ بنظر الاعتبار العوامل مثل الوقت اللازم، حجم العينة اللازمة، نوع الاجهزة المتوفرة، عدد العينات والقابلية لتمييز الفروقات ولا يمكن ذكر كل طرق الصفات الوظيفية لتقدير قابلية الذوبان، بل يجب ان تكون الطريقة لاغراض توضيحية، فأن سلوك قابلية الذوبان يعطي دليل جيد لتحديد مجال تطبيق البروتينات وهناك عدد من التعابير المستعملة لقابلية الذوبان مثل بروتين ذائب بالماء، بروتين منتشر بالماء، دليل قابلية انتشار البروتين، دليل قابلية ذوبان

النتروجين ومن الخطوات الرئيسية في تقدير قابلية الذوبان للبروتين تتضمن انتشار البروتين في الماء ثم تنظيم الاس الهيدروجيني الى الدرجة المرغوبة ثم طرد مركزي ومن ثم تقدير محتوى النتروجين في الراشح ثم إيجاد النسبة المئوية للنتروجين الذائب حسب المعادله التالية:

$SN\% = \text{نتروجين في الراشح} \times 2 \times 100 \div \text{نتروجين في 100 ملغم بروتين في}$   
 اس هيدروجيني يتراوح ما بين 7-7,5 فإن العوامل المشتقة لاصرة الهيدروجين، العوامل المختزله، العوامل المشتقة للكبريتيد الثنائي ومواد التنظيف تزيد من قابلية الذوبان للبروتين عندما القوة الايونية تكون ثابتة 2، فإن تركيز البروتين تكون له علاقة عكسية الى قابلية الذوبان وقابلية الذوبان للبروتين تقل مع القوة الايونية، يعتبر الاس الهيدروجيني عامل مهم في تقدير قابلية الذوبان مع انخفاض قابلية الذوبان في اس هيدروجيني قريب من نقطة التعادل الكهربائي المستعمله لتنظيم القوة الايونية مما يؤثر ذلك على قابلية ذوبان البروتين، قابلية الذوبان للبروتين لا تقل مع تنظيم المحلول بين 0,1-4 مول لتر بواسطة كلوريد الصوديوم الا انها تقل مع كيزينات الصوديوم في تركيز 2 مول لتر وتأثير الاس الهيدروجيني على قابلية ذوبان بروتينات الشرش وكيزينات الصوديوم في 0,2 مولار من كلورسيد الصوديوم، اقل قابلية ذوبان بين اس هيدروجيني من 3,8-5,2 واقصى قابلية ذوبان في اس هيدروجيني 12 بينما اقل قابلية ذوبان لكيزينات الصوديوم حول اس هيدروجيني 4,6 واقصى في اس هيدروجيني 6 ففي اس هيدروجيني 4,6، فإن مركز بروتين الشرش يكون 6% ذائب بينما كيزينات الصوديوم كانت 5% ذائبة وهناك طرق مختلفة لتقدير قابلية الذوبان الذي استعملت فيها تراكيز بروتين مختلفة من 0,5-1 او 5% مواد صلبه كلية حيث وجد بان التركيز لا يؤثر على قابلية الذوبان الا ان الوسط الذي اذيب فيه هو العامل المؤثر لو اذيب في محلول منظم او 0,2 مولار كلوريد الصوديوم ثم تخلط بواسطة خلاط بسرعة 3500 – 3600 دورة بالدقيقة لمدة 2 دقيقة ثم ينظم الاس الهيدروجيني في العينه بعد تنظيم الاس الهيدروجيني يحرك لفترة زمنية ثم يترك بدرجة 25 م لمدة 45 دقيقة مع تحريك متوسط للمحافظة على توازن الاس الهيدروجيني ثم طرد مركزي او ترشيح حيث ينجز الطرد المركزي في سرعة 4000 ج\30 دقيقة او انايب بدرجة 2500 ج\10 دقيقة او 164 ج\5 دقيقة بعد الطرد المركزي يحلل الراشح للنتروجين بطريقة كلداهل ثم تحسب قابلية الذوبان



قابلية الذوبان  $SN \times 100$  \أنروجين كلي بينما في طريقة NZDRI تحسب على اساس رواسب وهي راسب كلي (مل) - راسب ناتج (مل)  $\times 100$  مل عينه أو % أنروجين في الراشح  $\times 100$  % بروتين في العينه الاصلية حيث ان الطرق الاسترالية وحدت عدد مللترات من الراسب كدليل قابلية الذوبان ومن طرق تقدير قابلية الذوبان هي طريقة Morr عام 1982 وهي تتضمن ما يلي:

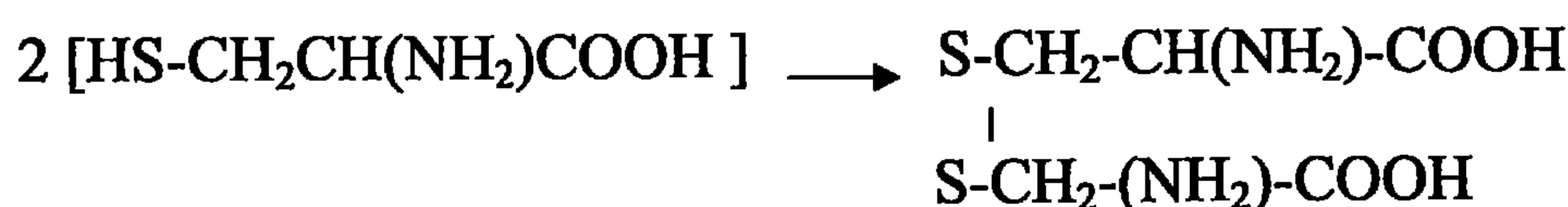
1. يذاب 1 غم بروتين في 90 مل ماء مقطر في بيكر سعة 250 مل بدرجة 23-25 م مع تحريك بسرعة 125 دورة بالدقيقة ثم ينظم الاس الهيدروجيني مع 0,1 ع هيدروكسيد الصوديوم او حامض الهيدروكلوريك الى اس هيدروجيني 4,7 او 7 يحافظ على الاس الهيدروجيني مع تحريك لمدة 30 دقيقة ثم نقل معلق البروتين الى دورق مدرج ثم تقدير الحجم الكلي بعد ذلك طرد مركزي بسرعة 45000 دورة بالدقيقة \ 20 دقيقة ثم تحليل الراشح لتقدير محتوى البروتين بطريقة كلداهل ثم تحسب النسبة المئوية لقابلية ذوبان البروتين والذي تساوي حجم المعلق الغروي  $\times$  تركيز البروتين في الراشح  $\times 100$  \وزن العينه  $\times$  تركيز البروتين في العينه.
2. وضع 40 مل من 0,1 مولار كلوريد الصوديوم في 23-25 م في بيكر سعت 150 مل مع تحريك ثم تنظيم الاس الهيدروجيني للمحلول مع 0,1 ع حامض الهيدروكلوريك أو هيدروكسيد الصوديوم ثم اضافة 500 ملغم بروتين الى الخليط لتقليل التكتلات ويجب التحريك لمدة ساعة واحدة ثم تنقل كميا الى دورق سعة 50 مل ويكمل الحجم الى العلامة مع 0,1 مولار من كلوريد الصوديوم ثم طرد مركزي للمعلق بسرعة 20000 ج\ 30 دقيقة بدرجة 23-25 م ثم تقدير محتوى البروتين بطريقة بيوريت.
3. وضع 500 ملغم من عينة البروتين في بيكر سعة 150 مل ثم يضاف لها كمية قليلة من محلول 0,1 ع من كلوريد الصوديوم مع تحريك المحتويات لتكوين عجينه مع قضيب زجاجي ثم يضاف 40 مل من محلول كلوريد الصودية العياري ثم تسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم او حامض الهيدروكلوريك العياريه ويعرض الى طرد مركزي ومن تقدير محتوى البروتين بواسطة اما بيوريت او كلداهل.

#### تأثير المعاملات الحرارية على بروتينات الحليب

معاملة الحليب بالحرارة تزيد من حجم حبيبة الكيزين والزيادة في حجم حبيبة الكيزين له علاقة اما الى دنتره بروتين الشرش وتجمعها مع حبيبة الكيزين او الى تحويل في الموقع لفوسفات الكالسيوم فان وقت المعاملة الحرارية ودرجة الحرارة المستعمله تزيد من

حجم حبيبة الكيزين الا ان الزيادة في الحجم تتأثر في الاس الهيدروجيني بينما الخزن للحليب يسبب تغيرات في تركيب حبيبة الكيزين حيث ان الزيادة في حجم حبيبة الكيزين خلال التسخين مصحوب بزيادة كبيرة في عدد الجزيئات الصغيرة جدا وعندما تكون المعاملة الحرارية متوسطة فإن الفترة لبروتينات الشرش تكون قليلة مقارنة الى المعاملة الحرارية المرتفعة فالبروتينات الفردية الذي تتضمن البيومين مصل الابقار، بيتا لاكتوكلوبيولين والفاكتالبليومين تزيد من قابلية الثبات الحراري للحليب حسب التسلسل فإن فترة بروتينات الشرش في الحليب تحدث بدرجة حرارة تتراوح بين 90-100م حيث يحصل تكوين معقد بين بيتا لاكتوكلوبيولين وكابا - كيزين خلال التسخين بدرجة حرارة عالية كما يحصل تكوين معقد بين الفاكالتالبليومين وبيتا لاكتوكلوبيولين حيث ان نسبة من بروتينات الشرش المدنترة ترتبط في كابا - كيزين وترسب معه في اختبار التعكير بينما المصل غير المدنتر لا ترتبط الى الكيزين وهي تبقى في المصل اعتمادا على الوقت ودرجة الحرارة، فإن بروتين المصل المدنتر تبقى في المصل الذي يحصل ترسيبها بواسطة 2% كبريتات الامونيوم في اختبار التعكير كما تحدث سلسلة معقدة من التفاعلات تعرف تفاعلات ميلارد الذي فيها يحصل تكثيف بين مجموعة الكربونيل في اللاكتوز مع المجموعة الامينية في اللايسين لتعطي لون اسمر مما تسبب فقد اللايسين في الحليب مما يجعله غير متوفر غذائيا او ان اللايسين يصبح غير متوفر بسبب تحوير حراري نتيجة تكوين Lysine-alanine حيث ان المعاملات الحرارية المختلفة كالبسترة بدرجة 85 م الخاطفة او الحرارة العالية جدا لوقت قصيرة 150م لمدة 2-3 ثانية او التعقيم بدرجة 117م لمدة 15 دقيقة تؤثر على توزيع بروتينات الحليب وكمية اقسام البروتين الرئيسية في اس هيدروجيني 4,6 لأن زيادة اقسام البروتين المدنترة في اس هيدروجيني 4,6 تحدث بسبب ترسيب بروتينات الحليب المتغيرة بالحرارة على جزيئات الكيزين ومن ثم ترسيبها مع الكيزين بوجود الحامض في اس هيدروجيني 4,6 فإن نسبة كبيرة من بروتينات الشرش وخاصة بيتا لاكتوكلوبيولين تحرر مركبات كبريتية بشكل كبريتيد الهيدروجين حيث تظهر مجاميع السلفاهيدريل عند ارتفاع درجة الحرارة الى 75م والذي يمكن تقدير تلك المجاميع بواسطة اختبار نيتروبريوسيد ويعتبر الحامض الاميني السستائيين الموجود في بيتا لاكتوكلوبيولين هو المصدر الرئيسي للسلفاهيدريل المسؤول عن الطعم المطبوخ في الحليب وفيما يلي التفاعلات الكيميائية التي تحصل اثناء المعاملة الحرارية للحليب او تحصل نتيجة لارتفاع درجة الحرارة تغيرات في خواص الخثرة الناتجة حيث يؤدي الى تكوين خثرة طرية والتأثير المباشر للحرارة على الكيزين هو ظهور فوسفات مؤسترة وتحليل روابط الببتيد الذي تربط بين الاحماض الامينية في الكيزين حيث تسبب المعاملة الحرارية ازالة الفسفور مع تحليل روابط الببتيد اثناء المعاملة الحرارية

لكيزينات الكالسيوم والصوديوم على درجة حرارة 120 م لمدة 5 ساعات والبسترة العادية للحليب ليس لها تأثير على توزيع النتروجين في الحليب، بل المعاملة الحرارية تؤدي الى زيادة نتروجين الكيزين وزيادة البروتيوز - ببتون والنتروجين غير البروتيني والزيادة ناتجة عن تجزئة بروتينات الحليب وقد تمكن عدد من الباحثين من دراسة تأثير البسترة والتعقيم على توزيع النتروجين في الحليب (جدول 99) ففي حالة ارتفاع درجة الحرارة عن الحد اللازم سوف يكون لها



جدول (99) تأثير البسترة والتعقيم على توزيع النتروجين في الحليب.

النتروجين	% نتروجين في البسترة	%نتروجين في التعقيم
نتروجين كلي	0.533	0.527
نتروجين غير كيزيني	0.111	0.072
نتروجين غير بروتيني	0.030	0.040
نتروجين كلوبيولين	0.020	0.019
نتروجين كيزيني	0.423	0.455
نتروجين البيومين	0.035	-
نتروجين بروتياز - ببتون	0.025	0.032

تأثير مباشر أو غير مباشر على بروتينات الحليب وحصول تغيرات لها علاقة بالطعم المطبوخ للحليب مع تحرير غاز كبريتيد الهيدروجين وانخفاض جهد الاكسدة والاختزال وانخفاض الشد السطحي والسبب في ذلك يعود الى دنتر بروتينات الشرش الذي تسبب تغير في قابلية الذوبان للبروتينات مما تجعل البروتينات قليلة الذوبان بالحامض عند اس هيدروجيني 4,6 وفي كلوريد الصوديوم المشبع مما تترسب بروتينات الشرش مع الكيزين (جدول 100)، تستعمل درجات الحرارة للقضاء على كل البكتريا المرضية ومعظم البكتريا غير المرضية لتحسين قابلية الحفظ للحليب أو لظهور بعض الصفات نتيجة التغيرات الكيميائية بسبب تأثير الحرارة، ودرجة الحرارة تكون منتخبة على اساس

كيمياوي ويعتبر العامل المحدد في انتخاب درجة الحرارة في كثير من الاحيان على اساس التغيرات في البروتينات والرأي السائد هو التأثير الظاهر بدلاً من التأثير الكيمياوي.

جدول (100) درجة الحرارة والوقت اللازم للعمليات التصنيعية للحليب ومشتقاته.

نوع المعاملة الحرارية	درجة الحرارة	الوقت اللازم
بسترة سريعة	71 م	15 ثانية
بسترة بطيئة	63 م	30 دقيقة
تعقيم	117-116 م	15 دقيقة
تسخين اولي	100-88 م	10 دقيقة
تكثيف	50-43 م	-
تجفيف بالرداذ	117-71 م	-
تجفيف اسطواني	132-90 م	-

ومثال ذلك تجنب استعمال درجة حرارة اكثر من 63 م\ 30 دقيقة اثناء البسترة لان ذلك يؤدي الى دنثرة بروتينات الشرش وخاصة بيتالاکتوكلوبيولين والذي يعتقد بأنه السبب في تجمع حبيبات الدهن وظهور طبقة القشطة بالحجم الطبيعي على فوهة القنينة، كما تسخن القشطة او الدهن الحر (السمنه) الناتج عن القشطة المراد خزنه لانتاج مواد مضادة للاكسدة بسبب تحرير مجاميع السلفاهيدريل من بروتينات الشرش وخاصة بيتالاکتوكلوبيولين كما تنتخب درجة الحرارة المناسبة في التسخين الاولي في صناعة الحليب المكثف لكي تعطي لزوجة مرغوبة ومن أهم التغيرات التي تنتج من ارتفاع درجة الحرارة وهي انتاج غاز كبريتيد الهيدروجين وتكوين طعم مطبوخ وانخفاض في جهد الاكسدة والاختزال وانخفاض الاس الهيدروجيني وتكوين مواد مضادة للاكسدة ثم اعطاء خثرة طرية خلال صناعة الجبن.

### التغيرات في بروتينات الحليب خلال المعاملة الحرارية

تعريض الحليب الى درجة حرارة عالية 140 م\ 20 دقيقة يسبب تغيرات فيزيوكيمياوية في الحليب مثل انخفاض الاس الهيدروجيني، ترسيب فوسفات الكالسيوم، دنثرة بروتينات الشرش، تداخل بروتينات الشرش مع الكيزين، تفاعلات ميلارد، تحرير الكيزوين عن طريق ازالة الفسفور، تحليل مائي لكاباكيزين والتحليل المائي للبروتين ثم حصول

تغيرات في حبيبة الكيزرين مثل طاقة زيتا، تغيرات عند اضافة الماء والتفكك والارتباط للحبيبات وهذه التغيرات قد تؤدي الى تخرثر الحليب.

(1) انخفاض الاس الهيدروجيني للحليب: يقل الاس الهيدروجيني للحليب خلال التسخين من 5,5-6 وهناك علاقة عكسية بين تغيرات الاس الهيدروجيني ووقت تخرثر الحليب الذي تقترح بأن التخرثر الحراري هو تخرثر حامضي وانخفاض الاس الهيدروجيني للحليب ناتج عن التفاعلات التالية خلال التسخين:

- أ. انتاج احمض عضوية مثل حامض الفورميك من تحلل سكر اللاكتوز بالحرارة.
- ب. ترسيب فوسفات الكالسيوم الاولى والثانوية بشكل فوسفات كالسيوم ثلاثية مع تحرير ايون الهيدروجين الذي تحفز الاس الهيدروجيني.
- ج. تحليل الفوسفات العضوية ثم ترسيب فوسفات الكالسيوم الثلاثية مع تحرير ايون هيدروجين وهذه التفاعلات تعزى الى انخفاض الاس الهيدروجيني (50% انتاج احمض عضوية، 20% ترسيب فوسفات الكالسيوم، 30% تحليل الفوسفات العضوية) ويعتبر ايون الهيدروجين والكالسيوم الايوني من العوامل الرئيسية المحفزة للتخرثر الحراري ففي أي درجة حرارة، فإن الانخفاض في الاس الهيدروجيني يتناسب عكسيا مع وقت التخرثر، ارتفاع محتوى البروتين يخفض من قابلية الثبات الحراري بسبب تأثيرها على سرعة ومدى تطور الحموضة فأن تحليل اللاكتوز مسؤول عن 50% من الحموضة المتطورة والحليب الخالي من اللاكتوز اكثر ثبات من الحليب الاعتيادي، في قيم اس هيدروجيني من 6,4-7,4 فأن الاوكسجين عامل اساسي في تكوين الاحماض العضوية من الحليب بسبب وجود اللاكتوز فالتغيرات في الاس الهيدروجيني للحليب بسبب تحويل في توازن فوسفات الكالسيوم الذي يحدث في اقل من خمسة دقائق فأن الاس الهيدروجيني للحليب يقل من 6,7-5,5 خلال خمسة دقائق بدرجة 140م يستنتج من ذلك بأن الاس الهيدروجيني بدرجة 140م يكون 4,9 خلال 20 دقيقة، قابلية الثبات الحراري للحليب بدرجة 140م تكون مرتفعة في قيم اس هيدروجيني منخفض، فأن تنظيم الاس الهيدروجيني للحليب الخام الى 5,5 فأن الحليب يتخرثر عندما يسخن الى درجة 66 م بسبب ترسيب فوسفات الكالسيوم.

(2) ترسيب فوسفات الكالسيوم: قابلية ذوبان فوسفات الكالسيوم تقل مع زيادة درجة الحرارة وزيادة الاس الهيدروجيني بدرجة 120م يحصل انخفاض حاد في قابلية الذوبان في

اس هيدروجيني 6,8 حيث يحصل ترسيب فوسفات الكالسيوم عند التسخين بشكل هيدروكسي اباتايت الذي يختلف عن فوسفات الكالسيوم الغروية الذي يعتقد بأن تكون سترات الكالسيوم، فوسفات الكالسيوم حيث ان السترات لا تترسب عند التسخين بينما فوسفات الكالسيوم تترسب بالحرارة وتصبح اقل ذوبان عند التبريد حتى في اس هيدروجيني 4,7 من فوسفات الكالسيوم الغروية عندما درجة الحرارة اكثر من 110م وعندما يبرد الحليب المسخن فإنه يصبح غير مشبع بالكالسيوم والفوسفات مما يحصل ذوبان فوسفات الكالسيوم الغروية لتستعيد توازنها حيث ان فوسفات الكالسيوم المترسبة بالحرارة في الحليب تكون محمية من الترسيب بواسطة الارتباط مع حبيبات الكيزين الذي تتكون على الطبقة السطحية وطبيعة هذا التفكك غير معروفة الا انه يمكن ان تكون عن طريق مجاميع كربوكسيل الذي تقلل من طاقة زيتا وامتصاص الماء.

(3) دنتره بروتينات الشرش وتداخلها مع الكيزين: تحصل دنتره بروتينات الشرش بدرجة 90م لمدة خمسة دقائق حيث يحصل تجمع البروتينات المذنترة بالحرارة ثم تترسب الى درجة تعتمد على درجة الحرارة، الاس الهيدروجيني، ايون الكالسيوم في الحليب الذي تبقى معلقة ويحصل لها ترسيب مشترك مع الكيزين عند التحميص، التمليح، الطرد المركزي عالي السرعة، بروتينات الشرش المذنترة لا تكون محمية من الترسيب بواسطة كل الكيزينات حيث يحصل تداخل بين بيتا لاكتوكلوبوليون وكابا - كيزين بواسطة التداخلات بين السلفاهيدريل والكبريتيد الثنائي عندما يسخن معا في الحليب او اضافة كابا - كيزين الى بيتا لاكتوكلوبوليون المسخن اوليا، درجة الحرارة العالية من 110-140 م تسبب تلك التداخلات فأن العلاقة بين قابلية الثبات الحراري للحليب والسلوك الحراري للبيتا لاكتوكلوبوليون تتأثر بواسطة الاس الهيدروجيني وتركيز ايون الكالسيوم ولا يحصل تداخل بين الفا لاكتالبيومين وكابا - كيزين عند التسخين، بل يحصل تداخل بين الفا لاكتالبيومين وبيتا لاكتوكلوبوليون.

(4) تفاعلات ميلارد: تحدث التفاعلات اللونية عند تسخين الحليب بدرجة حرارة 140م حيث تقل قابلية ارتباط الصبغة للحليب المسخن لمدة 20 دقيقة بدرجة 140م في اس هيدروجيني 7,2 و 6,7 حوالي 15%، 25% على التوالي حيث يحصل تداخل اللايسين مع اللاكتوز مما يقلل من توفر اللايسين في الحليب المسخن لأن المجموعة الامينية للايسين تتداخل مع المجموعة الالديهايدية في اللاكتوز فأن تحوير اللاكتوز يثبط المرحلة الثانية من تخر الحليب بالمنفحة، الالديهايدات تزيد قابلية الثبات الحراري للحليب فالحليب الخالي من اللاكتوز يتخثر بسرعة انخفاض الاس الهيدروجيني واطافة

5% لاكتوز، 5% سكروز للحليب الخالي من اللاكتوز فإن تفاعل ميلارد ليست له تأثير على تخثر الحليب بالحرارة.

(5) تحويل الكيزين او التغيرات الحرارية في الكيزين: بسبب فقد التركيب الثانوي والثلاثي للكيزينات، فأنها لا تعاني دنتره، بل يطرأ عليها تغيرات تؤدي الى ازالة الفسفور، تحليل مائي لكابا كيزين ثم تحليل مائي للبروتين.

أ. ازالة الفسفور: درجة الحرارة 120م\5 ساعات تسبب نزع كامل للفسفور من الكيزينات وتسبب ازالة 50% من الفسفور بدرجة 120 م لمدة ساعة واحدة، كيزينات الكالسيوم تكون اكثر مقاومة للحرارة حيث يحصل فقد 80% من الفسفور بدرجة 120م\5 ساعات فإن تكوين نتروجين ذائب في ثلاثي كلورو حامض الخليك اقل سرعة من تحرير الفسفور بمقدار حوالي 20% من النتروجين الكلي الذي يكون ذائب بدرجة 120م\5 ساعات فإن زيادة الفسفور الذائب في ثلاثي كلورو حاكمض الخليك لا يكون بسبب التحلل المائي للبروتين، الكيزين منزوع الفسفور اكثر تغير بالحرارة من الكيزين وله القدرة اقل للارتباط بالكالسيوم، فإن ازالة الفسفور من الكيزين اقل من كيزينات الصوديوم الى 12% في 90 دقيقة بدرجة 120م و 18% في 30 دقيقة بدرجة 120 م فالازالة الحرارية للفسفور من كيزينات الصوديوم والحليب الفرز تعتمد على الاس الهيدروجيني من 6 - 7 فالتركيز يزيد سرعة ازالة الفسفور بينما التسخين الاولي لا يؤثر على سرعة ازالة الفسفور للحليب غير المركز، بل تقل سرعة الازالة للحليب المركز ويحصل نزع الفسفور من الفا وبيتا كيزين بدرجة متساوية كما ان ازالة الفسفور تقلل شحنة البروتينات مما تسبب تخثر حراري للحليب وتقل قابلية ثبات الكيزين إلى الكالسيوم الايوني بواسطة الازالة الكيميائية للفسفور من الفا كيزين وليست من كابا كيزين.

ب. التحلل المائي للبروتين: تعريض الحليب الى المعاملة الحرارية العالية لوقت طويل يسبب تشقق اواصر الببتيد للبروتين مما يؤدي ذلك الى تكوين نتروجين غير بروتيني يزداد مع طول الوقت ويحصل تحويل 10-20% من النتروجين الكلي الى نتروجين غير بروتيني بعد مرور 5 ساعات بدرجة 120م او 6 دقيقة بدرجة 135م وطبيعة التحليل المائي للبروتين غير معروفة فالببتيدات المتكونه تشابة ماكروبيبتيد الناتج عن كابا - كيزين بواسطة المنفحة وهذه الببتيدات تشقق من الكيزين الكلي او من كابا كيزين المعزول عند التسخين بدرجة 120م\20 دقيقة فالببتيدات المتحررة بالحرارة تملك نسبة كربوهيدرات الى نتروجين منخفضة تسبب تحرير الكربوهيدرات

خلال التسخين وتكوين حامض السياليك الذائب في 12% ثلاثي كلورو حامض الخليك عند التسخين يكون طردي مع درجة الحرارة العالية لغاية 90% تحلل مائي و 20-3% من كابتا كيزين المتحلل في نقطة التعادل الكهربائي وقابلية كابتا - كيزين لتثبيت الفا - اس - 1 - كيزين تجاه الكالسيوم الذي يتحطم بواسطة التسخين بدرجة 100 م 5 دقيقة بسبب تجمعات الجزئية الذي تحدث بدرجة 90 م.

## (6) التغيرات في التركيب الحبيبي للكيزين:

أ. تجمع وتفكك حبيبات الكيزين: الحالة الحبيبية للكيزين في الحليب تتغير بالمعاملة الحرارية العالية ثم تسلسل الخزن الا ان البعض الاخر يشير الى التجمع الحبيبي او تفكك وتجمع الحبيبات فالانتشار الحبيبي بسبب ازالة الكالسيوم الغروي بواسطة السترات الذائبة الذي يعادل بواسطة الكالسيوم الذائب. كابتا - كيزين يمثل 40% من الكيزين الذائب عند تسخين الحليب بدرجة 135-140 م 15 ثانية الى 4 دقائق فان تفاعلات البروتين الداخلية والذوبان للكالسيوم الحبيبي مسؤول عن التفكك الحبيبي وزيادة النتروجين الذائب عند تسخين الحليب بدرجة 140 م الا ان التأثير يعتمد على اس هيدروجيني 6,5 ويزداد النتروجين المترسب عند التسخين مع ارتفاع الاس الهيدروجيني.

ب. طاقة زيتا: ان اهمية طاقة زيتا مع ارتباط الماء في قابلية ثبات الحبيبة عامل مهم لقابلية الثبات الحراري، تحليل كابتا كيزين بواسطة المنفحة يخفض من طاقة زيتا للحبيبات ويؤدي الى تخثر الحليب بسبب قوى فان در فال وهناك عدد من التغيرات في الحليب تحدث عند التسخين بدرجة حرارة عالية الذي تؤدي الى انخفاض طاقة زيتا هي التحليل المائي لكابتا كيزين وازالة الفسفور من الكيزين وانخفاض الاس الهيدروجيني وترسيب فوسفات الكالسيوم وتفاعلات ميلارد ولا يمكن قياس طاقة زيتا بواسطة تقدير درجة الحرارة مما تحدث زيادة قليلة او انخفاض في طاقة زيتا الذي تزداد عند التسخين فانه يقل الاس الهيدروجيني للحليب خلال التسخين، ففي اس هيدروجيني ثابت فان طاقة زيتا تزداد الا ان التخثر الحراري لحبيبة الكيزين لا يكون بسبب تعادل الشحنات، بل من المحتمل بسبب تداخلات فان در فال او المجاميع المحبة للدهن وهي التي تعزى الى عملية التخثر الحراري.

ج. ارتباط الماء: ارتباط الماء يعتمد على طاقة زيتا، فالعلاقة الموجبة بين وقت تخثر الحليب وامتصاص الكيزين للماء فان هناك تغير في امتصاص الماء مع تغيرات طاقة



زيتا فالدرجة العالية لامتصاص الماء هي 2 غم ماء/غم بروتين وتعتمد على طريقة التقدير وكذلك الدرجة العالية من طاقة زيتا السالبة وهي تقريبا -18 فولت والذي تلعب دوراً مهماً في وصف آلية التخثر الحراري مع التغيرات في تركيب حبيبات الكيزين وصفاته السطحية.

### تأثير الحرارة على بروتينات الحليب

يتعرض الحليب المستعمل لصناعة بعض منتجات الالبان مثل الحليب المكثف، الحليب المبخر والحليب المجفف الى معاملات حرارية تختلف من منتج لآخر وهي من الخطوات الاساسية في صناعة تلك المنتجات حيث تطرأ تغيرات على بعض مكونات الحليب بفعل المعاملة الحرارية واكثر مكونات الالبان عرضة هو بروتين الحليب اعتمادا على طبيعة الحرارة الذي تعرضت لها بروتينات الحليب ماثا ازالة الفسفور من الكيزين ودنترة بروتينات الشرش وتداخل منتخب بين البروتينات واللاكتوز وتداخل بين الكيزين وبروتينات الشرش وزيادة قابلية ثبات وكذلك التغيرات العكسية المؤدية الى تخثر الحليب.

أ. تأثير الحرارة على الكيزينات: الكيزين هو بروتين الحليب الاساسي الذي يكون اكثر مقاومة للمعاملات الحرارية وخاصة الدنترة فان تغيرات حبيبة الكيزين هي طبيعية في الحليب عندما الاس الهيدروجيني 4,6 وهي نقطة التعادل الكهربائي للكيزين فان الصفات الضوئية للكيزين لا تتغير بالمعاملة الحرارية وهناك من العوامل التي تؤثر على الكيزين تجاه قابلية الثبات الحراري للمعاملة الحرارية باستعمال كيزينات الكالسيوم فإضافة كلوريد الكالسيوم يخفض اللزوجة وربما يسبب تجمع الكيزين وتسخين كيزينات الكالسيوم الى 90م لمدة ساعة لا يغير من اللزوجة عندما تركيز الكالسيوم لا يزيد عن 0,012 مولار وزيادة اللزوجة بسبب تكوين راسب غروي من الكيزين الذي يذوب جزئيا بدرجة الحرارة المنخفضة ومن العوامل الاخرى المؤثرة على الترسيب هي وقت التسخين، التحريك، الحرارة بعد التسخين وتحدث اعادة ذوبان راسب الكيزين عندما يعرض الى تسخين بوجود كلوريد الكالسيوم، الصوديوم والسترات وليس الفوسفات وزيادة الفوسفات والسترات يزيد ترسيب الكيزين بواسطة كلوريد الكالسيوم وليس الحرارة ومن ثم تأثير تركيزاين الكالسيوم والهيدروجين، درجة الحرارة والعوامل الاخرى على تجمع الكيزين، درجة الحرارة الاساسية لسرعة التجمع للكيزين عالية وتجمع الكيزين بواسطة الكالسيوم تزداد بسبب ازالة ثبات البروتين بواسطة نشاط المنفحة لبعض باراكيزين الذي يكون اقل ثبات فان تركيز منخفض

من كلوريد الصوديوم الذي يزيل ثبات كيزينات الكالسيوم، يقل تفكك الفا كيزين وكابا كيزين بواسطة ترسيب الفا اس كيزين المتفكك بواسطة كلوريد الكالسيوم الذي يزداد مع انخفاض درجة الحرارة من 30-70م وزيادة بسبب اضافة كلوريد الصوديوم، المعاملة الحرارية لها تأثير على الصفات الفيزيوكيميائية لمكونات الحليب حيث تتأثر قابلية ذوبان كيزينات الحبيبة بواسطة طريقة ودرجة المعاملة الحرارية بسبب تداخل بين بروتينات الشرش والكيزين بسبب تشقق اواصر الفوسفات والبيتيد مع تحرير مركبات الفوسفات غير العضوية من الكيزين حيث يحصل تغير تركيبي في محتوى الدهن ومحتوى المواد الصلبة الكلية ، وجود ايونات السترات او الفوسفات في الحليب او استعمال 1% محلول من الكيزين في اس هيدروجيني 6,3 ، يحتوي كلوريد الكالسيوم الذي يؤثر على قابلية ثبات معقد الكيزينات في الحليب وهي السبب في تجمع الكيزينات وتختثر الحليب بالحرارة حيث يحصل تغير ثانوي في النتروجين غير البروتيني خلال البسترة أو التعقيم للحليب بدرجة حرارية عالية ووقت قصير ويحصل تحليل الفا كيزين اكثر من بيتا كيزين مع تحرير نتروجين بمعدل 5% في 20 دقيقة بدرجة 135م و 15% في وقت 6 دقيقة كما يشير بان الفا -اس - كيزين وكابا كيزين تكون اكثر حساسية من بيتا كيزين كما يحدث تركيب هلامي للبروتين في الحليب عندما يسخن بدرجة 55-95م 30 دقيقة او لمدة 24 ساعة بدرجة حرارة منخفضة وزيادة النتروجين الذائب باستعمال 5% ثلاثي كلورو حامض الخليك فالمعاملات الحرارية تسبب تحليل مائي للكيزين ينتج نتروجين وفسفور وانه يسبب تحرير 15% من النتروجين بدرجة 120م 5 ساعات وازالة الفسفور كلياً لكيزينات الصوديوم و 85% من الفسفور في كيزينات الكالسيوم وتختثر محلول 3% كيزينات الكالسيوم في اس هيدروجيني 6,8 امسخن بدرجة 90 - 110 م مصحوب بازالة فسفور من الكيزين فان التخثر وتحرير الفوسفات والتفاعلات الذي لها علاقة ببعضها البعض الاخر وسرعة التفاعل لازالة الفسفور والتخثر تزداد لكل 10م وسرعة تحرير الفسفور تكون متماثلة لالفا وبيتا كيزينات وتعتمد على الاس الهيدروجيني من 6-7 وتركيب الحليب يزيد من سرعة ازالة الفسفور بينما التسخين الاولي بدرجة 90م 10 دقيقة يقلل من سرعة ازالة الفسفور بمعدل 20-25% وتحصل زيادة في نتروجين غير البروتيني في الحليب المعقم بطريقة الحرارة العالية والوقت القصير خلال الحزن بسبب تحطيم تدريجي لبيتا كيزين اكثر زيادة تحدث بدرجة حرارة خزن الحليب 37م واستعادة نشاط البروتين المخصص لبيتا كيزين في الحليب يسبب تحليل مائي وزيادة نشاط الفوسفاتيز القلوي بعد تعقيم الحليب الكامل بدرجة 14م 7 ثانية الذي تعتمد على

وجود الكيزين ولا يمكن استعادة نسلط اللايبيز في الحليب بعد التعقيم الا انه يحدث فقط مع البروتين بسبب الارتباط المعين بين الانزيم وبيتا كيزين مما يزيد مقاومة الدنترة، تسخين الحليب من 50-60 م ثم تبريد الى 3 م فان اللزوجة لكيزينات الصوديوم والكالسيوم مع وجود كالسيوم مضاف بتركيز 0,12 مولار الذي تزداد مع زيادة درجة الحرارة بسبب تكوين راسب غروي من الكيزين وتحصل زيادة اللزوجة عندما يترك الحليب بدرجة 25 م لمدة 1-3 ساعات وازالة الفسفور بالحرارة ناتجة عن تسخين 3% من الفا وبيتا كيزين بدرجة 145 م وتحرير الفوسفات غير العضوية من فوسفات الكيزين، تسخين الحليب الفرز بدرجة 110 و 140 م يسبب ازالة الفسفور من الكيزين وتحرير الفسفور، تركيز الحليب الفرز يزيد من سرعة ازالة الفسفور من الكيزين ويحصل تفكك معقد الفا كيزين الى الفا - اس - كيزين وكابا كيزين بدرجة 45 و 54 م كما تحصل تغيرات في الفا كيزين بدرجة 10 - 80 م في اس هيدروجيني 6,95 او تسخين كابا كيزين بدرجة 120 م لمدة 20 دقيقة يسبب تكوين كيزينوكلايكوببتيد وهناك طرق مختلفة لتقدير التغيرات في الحجم والشكل والتركيب الكيميائي خلال التسخين حيث ان تسخين الحليب يؤدي الى ارتباط فوسفات الكالسيوم وبروتينات الشرش مع الكيزينات بدون أي تغيرات في الشكل والحجم وكثافة الالكترونات لحبيبات فوسفات الكالسيوم فان الطبيعة الكيميائية لبروتينات الشرش المدنترة بفعل الحرارة وارتباطها مع حبيبات الكيزينات تسبب ظهور طعم في الحليب وتشير تلك الدراسات بأن تجمع البروتين في الشرش المسخن يؤدي الى:

1. دنتره بروتينات الشرش من خلال تفاعلات مجموعة الثايول - الكبريتد الثنائي، الهيدروجين واواصر الهيدروجينية.
2. تجمع الكيزينات لتكوين جزيئات بروتينية يمكن ترسيبها بالطرد المركزي.
3. تجمع كلي للبروتينات بوجود ايونات الكالسيوم.

ب. تأثير الحرارة على بروتينات الشرش: الدنترة هي صفة مهمة في بروتينات الشرش في الحليب الذي تسبب تغير في الصفات الفيزيوكيميائية دون تغير في الوزن الجزيئي والذي لا يمكن ارجاعها الى حالتها الطبيعية مما تفقد خاصية الذوبان المصحوب بتغيرات كيميائية في تركيب البروتين وخاصة تركيب بيتا و الفا الخلزوني او اواصر الكبريتيد الثنائية في بروتينات الشرش مما تؤدي عملية الدنترة الى تحطيم الروابط الببتيدية بين البروتينات وتحدث تلك الظاهرة نتيجة عوامل فيزيائية كالحرارة،

الموجات الصوتية، القوى السطحية، الضغط، الأشعة فوق البنفسجية، الأشعاع الأيوني أو نتيجة معاملة البروتينات مع المذيبات العضوية مثل الكحول، الأسيتون أو تعريض الحليب إلى ظروف مختلفة من العوامل الفيزيائية والكيميائية معا، بروتينات الشرش أكثر مكونات الحليب تأثراً تجاه الحنطرة الحرارية فالحنطرة الحرارية لبروتينات الشرش تسبب تغيرات مثل الطعم المطبوخ، زيادة قابلية الثبات الحراري مقاومة لتخثر الحليب بالمنفحة وهذه التغيرات لها تأثير على عمليات تصنيع الحليب بسبب الترسيب المشترك لبروتينات الشرش مع الكيزين في نقطة التعادل الكهربائي (جدول -101).

جدول (101) تباينات التوزيع والتغير الحراري لبروتينات الشرش في الحليب التجاري

البروتين (ملغم / مل)	المدة	المعدل
	نتروجين بروتينوز - ببتون	بطريقة رولاند
بروتين كلي	0.82-1.48	1.04
بروتين متغير بالحرارة	0.60-1.10	0.76
	نتروجين بروتين شرش بطريقة	هارلاند واشورن
بروتين كلي	0.62-0.91	0.76
بروتين متغير بالحرارة	0.55-0.85	0.66
سلفايدريل	0.19-0.44	0.30
نتروجين كيزين	0.49-6.2	4.31
نتروجين غير بروتيني	0.23-0.42	0.31
نتروجين بروتين كلي	0.52 - 7.28	5.35
نتروجين كلي	4.82-7.70	5.66
مواد صلبة لدهنية %	8.11-10.55	9.25

الحنطرة الحرارية للحليب الفرز بدرجة 70 م لمدة 30 دقيقة تسبب دنطرة 6% من الفا لاكتالبيومين و 32% من بيتا لاكتوكلوبولين و 22% من البيومين المصل، 89% من الكلوبيولينات المناعية الذي تمثل 29% من بروتينات الشرش الكلية فان الفا لاكتالبيومين أكثر مقاومة تجاه الحرارة عندما يقارن مع المكونات الأخرى بينما البروتينوز - ببتون لا يطرأ عليه دنطرة خلال عمليات التصنيع عندما يقارن مع الحنطرة النسبية لبروتينات الشرش، الفا لاكتالبيومين في الحليب يستطيع ان يقاوم التسخين بدرجة 77 م 1 30 دقيقة وهي كافية لحنطرة بروتينات الشرش حيث تحصل دنطرة كلية لبروتينات المصل والكلوبيولينات المناعية، كما تحصل دنطرة كلية لبروتينات الشرش بدرجة 96 م الا ان

اضافة كالسيوم او نروجين - اثيل امين الذي تقلل من تجمع بروتينات الشرش وبوجود الكالسيوم الايوني فان الفا لاكتالبليومين لا يتخثر بدرجة حرارة لغاية 160م كما تسبب الحرارة دنثرة الاشكال الوراثة للبيتا لاكتوكلوبوليولين، فان حساسية الاشكال الوراثة للدنثرة الحرارية تكون على النحو التالي بيتا لاكتوكلوبوليولين  $A < B < C$ ، تكون بروتينات الشرش حوالي 0,6% من مكونات الحليب و 20% من بروتينات الحليب الكلية، تركيب بروتينات الشرش مبني على اساس الفصل الكهربائي وهو 55% بيتا لاكتوكلوبوليولين و 12% الفا لاكتالبليومين و 10% بروتينوز - بيتون ومن 10-15% كيزين والمتبقي متكون من كلوبوليولينات وانزيمات وهي اكثر تباين من الكيزين تجاه الحرارة وتتأثر بمرحلة الحلب فعند دنثرتها تفقد قابلية ذوبانها في نقطة التعادل الكهربائي او المجاميع الملحية او عندما يحصل لها ترسيب مشترك مع الكيزين بسبب التغير في التركيب الثانوي والثلاثي بسبب الدنثرة او تجمع البروتينات الذي تؤدي الى التخثر وهذه التغيرات تطرأ على بيتا لاكتوكلوبوليولين ويحصل له تفكك من ثنائي الجزئية 36000 الى احادي الجزئية 18000 حيث يزداد البروتين الاحادي الجزئية مع زيادة درجة الحرارة من 20-45 م حيث تحصل تغيرات عكسية بدرجة 45م الا ان ارتفاع درجة الحرارة ثم انخفاضها تسبب تغيرات غير عكسية وهذه التغيرات العكسية تنتج مركبين احدهما كبير في الحجم لا يملك جسور سلفاهيدريل وذو معامل ترسيب 29 واخر صغير الحجم ويملك جسور سلفاهيدريل مع معامل ترسيب 3,7 (جدول -102).

جدول (102) تجمع الاشكال الوراثة من بيتا لاكتوكلوبوليولين خلال المعاملة الحرارية.

الشكل الوراثي	% تجمع غير متضمن S-S/SH	% تجمع متضمن S-S/SH
A	37	63
B	55	45
C	72	28

تختلف الاشكال الوراثة في حساسيتها للحرارة او الدنثرة الحرارية والاكثر ثبات تجاه الحرارة هو الشكل A ثم الشكل B وأخيراً الشكل C حيث يكون الشكل B اقل ثبات من الشكل A ولا توجد اختلافات في قابلية الثبات الحراري بين الشكل A والشكل AB حيث ان فقد قابلية الذوبان في بروتينات الشرش المدنثرة بالحرارة عند تحميض او تشبع بواسطة كلوريد الكالسيوم، تسخين الحليب بدرجة 77,5م لمدة ساعة او 80 م لمدة 30 دقيقة او 90م لمدة 5 دقيقة تسبب دنثرة كاملة لبروتينات الشرش فالدنثرة تزيد من نشاط

المجاميع الناتجة عن تحويرات تركيبية لجزيئة البروتين ويعتبر تنشيط مجموعة السلفاهيدريل احد التغيرات الكيميائية المصاحبة للحنفرة وان كل بروتين ثنائي الجزيئة ذو وزن جزيئي 36000 يملك اثنان من مجاميع السلفاهيدريل واربع روابط كبريتيد ثنائية S-S حيث يحصل تنشيط مجموعة السلفاهيدريل بواسطة الحرارة له علاقة بالطعم المطبوخ والصفات الخاصة بالتجمع مع الكيزين وفقد الاوكسجين حيث ان المجاميع تكون غير فعالة في الحالة الطبيعية للحليب الا انه يزداد نشاطها بعد مرحلة الحنفرة الاولى بسبب الحرارة، اليوريا، الكوانيديين أو قلوي في اس هيدروجيني 12 ومرحلة الحنفرة الاولى تؤدي الى تشقق مجاميع الكبريتيد الثنائية وترسيب او تجميع بيتالاكتوكلوبيولين فالحنفرة الحرارية تعتمد على الاس الهيدروجيني ووجود ايون الكالسيوم فأن انخفاض تركيز ايون الكالسيوم يتطلب ترسيب بيتالاكتوكلوبيولين عند انخفاض الاس الهيدروجيني حيث يتداخل الكالسيوم مع مجاميع الكربوكسيل ذو الشحنة السالبة على البروتين مما يقلل الشحنات الى الصفر مما يسبب ترسيب البروتين كما يحصل ترسيب الفالكتالبليومين بوجود المغنيسيوم، الباريوم بعد تسخين الحليب الى 150م فالبروتينات تكون ثابتة في اس هيدروجيني يتراوح بين 4-8 بدرجة حرارة منخفضة ومن اهم تأثيرات الحنفرة على البروتين هي انخفاض قابلية الذوبان، زيادة قوة الانحراف الضوئي، فقدان قابلية التبلور، عدم تجبن الحليب بالمنفحة، ترسيب مشترك لبروتينات الشرش مع الكيزين وتداخل بيتالاكتوكلوبيولين مع كابتا كيزين ثم زيادة فعالية مجاميع السلفاهيدريل مع تحرير كبريتيد الهيدروجين وتكوين طعم مطبوخ.

### قابلية الثبات الحراري

تعتبر قابلية الثبات الحراري صفة مهمة في عمليات التصنيع للحليب وصناعة منتجات الالبان المركزة وحليب الجاموس يملك قابلية ثبات حراري اقل من حليب الابقار وصناعة بعض منتجات الالبان مثل الحليب المبخر والمكثف والمعقم تواجه مشكلة بسبب انخفاض قابلية الثبات الحراري وتقدر قابلية الثبات الحراري للحليب من تسخين عينه قليلة من الحليب غالبا ما تكون 1 مل في انبوبة مغلقة موضوعة في حمام مائي مسيطر عليه بواسطة محرار بدرجة 140م، اجريت الدراسات حول قابلية الثبات الحراري للحليب وعلاقتها بالتباينات في التركيب الكيميائي وخاصة تركيز املاح الحليب، ان لوقت تخثر الحليب علاقة مع تركيز الايونات الموجبة الثنائية مثل ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم والموجبة مع تراكيز الايونات السالبة الشحنة مثل الفوسفات والسترات فأن وقت تخثر الحليب له علاقة مع التغيرات في الاس الهيدروجيني القريب من 6,7 ويزداد وقت تخثر الحليب

مع الاس هيدروجيني من 6,4-6,7 وينخفض وقت تخثر الحليب مع اس هيدروجيني اقل من 6,4.

### العوامل المؤثرة على وقت تخثر الحليب

1. ايون الكالسيوم يقلل من وقت التخثر.
2. السترات ومتعدد الفوسفات تزيد من قابلية الثبات الحراري.
3. بيتا لاكتوكلوبولين والفا - اس - 1 - كيزين تزيد من قابلية ثبات حبيبات الكيزين في اس هيدروجيني من 6,4-6,7 الا انها تقل في اس هيدروجيني من 6,7-7.
4. اضافة كابا - كيزين الى الحليب يزيد من قابلية ثبات الحليب في اس هيدروجيني في اقصى مدى لوقت تخثر الحليب.
5. اختزال مستوى فوسفات الكالسيوم الغروية تزيد من قابلية ثبات الحليب في منطقة اقصى وقت لتخثر الحليب.
6. التباينات الطبيعية في وقت تخثر الحليب يسبب التباينات في تركيز اليوريا الطبيعية بسبب التغيرات في تغذية الحيوان.

### العوامل المؤثرة على قابلية الثبات الحراري لبروتينات الحليب

- 1) تأثير بيتا لاكتوكلوبولين: له تأثير رئيسي على الثبات الحراري للحليب، فأن وقت تخثر الحليب للكيزين الخالي من بروتينات المصل يزداد مع زيادة الاس هيدروجيني، فإنه عند اضافة بيتا لاكتوكلوبولين الى الكيزين الخالي من بروتينات المصل يزيد ثبات الحليب في اس هيدروجيني يتراوح بين 6,5-6,7 الا انه يقل الثبات في القيم القاعدية، فان بيتا لاكتوكلوبولين له القدرة لزيادة حساسية الكيزين للثبات الحراري ولكن تثبيط التأثير بواسطة التداخل بين الرابطة للكبريتيد الثنائي بين بيتا لاكتوكلوبولين وكابا كيزين الذي تكون مسؤولة عن اقصى الثبات الحراري للحليب الا ان تلك التداخل لا يحصل في اس هيدروجيني 6,9 الذي تكون مسؤولة عن ادنى الثبات الحراري.
- 2) بروتينات المصل الاخرى: الفا لاكتالبيومين له نفس تأثير بيتا لاكتوكلوبولين على الثبات الحراري ومع ان الفا لاكتالبيومين خالي من مجموعة السلفاهايدريل الا انه يحتوي اربع مجاميع كبريتيد ثنائية لكل مول مما تكون معقدات متداخله مع بيتا لاكتوكلوبولين عن طريق الكبريتيد الثنائي فإضافة البيومين المصل الى الكيزين الخالي من بروتين المصل يسبب انخفاض في قابلية الثبات الحراري حيث تعتمد على

كمية المصل المضاف في اس هيدروجيني يتراوح بين 6,4-7,2 كما ان البيومين المصل يزيل ثبات الحليب الا ان اضافة كمية قليلة من اللايزوزيم 0,5 ملغم لكل مل حليب يقلل الثبات في قيم اس هيدروجيني اعتمادا على اللايزوزيم المضاف.

(3) كايا كيزين: اضافة كايا-كيزين حليب الجاموس الى الحليب الفرز للجاموس يزيد من قابلية الثبات الحراري بينما اضافة الفا-اس-كيزين ، بيتا-كيزين يقلل من قابلية الثبات الحراري لأن المعاملة الحرارية تسبب نزع الفسفور من الكيزين في اس هيدروجيني من 6,4-6,7 الذي يقلل من الاس الهيدروجيني مع قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس ويلعب دوراً مهماً في التداخل مع بيتا لاكتوكلوبيولين مما يؤثر على قابلية الثبات الحراري للحليب فأن الحليب من نوع A يتحول الى حليب من نوع B عند اضافة كايا كيزين وكذلك النوع B يتحول الى نوع A بواسطة اضافة كلوريد الصوديوم الذي يزيل كايا كيزين الحبيبي او زيادة محتوى بيتا لاكتوكلوبيولين فأن زيادة محتوى كايا كيزين السطحي اكثر ثبات من الحليب ذات الجزيئات الكبيرة ويمكن السيطرة على قابلية الثبات الحراري للحليب بواسطة السيطرة على كايا-كيزين السطحي وبيتا لاكتوكلوبيولين الموجود.

(4) فوسفات الكالسيوم الغروية: فوسفات الكالسيوم الغروية عامل مهم في ثبات حبيبة الكيزين فأن ازالة فوسفات الكالسيوم الغروية يسبب تغير في صفات الحبيبة من ضمنها زيادة قابلية الثبات الحراري فازالة فوسفات الكالسيوم الغروية تزيد من قابلية الثبات الحراري للحليب في كل قيم الاس هيدروجيني من 6-7 وكذلك ازالته تزيد الثبات الحراري في او تحت اقصى اس هيدروجيني الا ان ازالة 60% منها يجعل الكيزينات غير ثابتة لكل القيم من الاس هيدروجيني اكثر من 7 ولا يزيد الثبات في القيم المرتفعة.

(5) التسخين الاول: التسخين الاول للحليب بدرجة حرارة 80م، 90 م، 120م بوجود الالديهايدات والسكر تزيد من قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس واقصى ثبات حراري لحليب الجاموس المركز هو عند التسخين الاول بدرجة 80 م وتسخين الحليب بدرجة 100م لمدة 5 دقيقة قبل التركيز والتعقيم له تأثير مثبت على الحليب خلال عمليات التصنيع لانه يسبب دنثرة بروتينات الشرش ثم ترسيب فوسفات الكالسيوم الغروية لتقليل التغيرات التي تحدث في عمليات التعقيم، التكثيف والتركيز ويحصل تأثير اقل بدرجات الحرارة العالية والوقت القصير فأن الثبات الحراري لحبيبات الكيزين الخالية من بروتينات الشرش تكون منخفضة نسبياً ولا يتأثر بواسطة التسخين الاول في مدى 70 - 120م 10 دقيقة، اضافة بروتينات الشرش الى



الكيزين يزيد قابلية الثبات الحراري خلال التسخين الاولي الا ان التأثير اقل بعد التسخين الاولي بدرجة 85-90 م، تسخين الحليب غير المركز بدرجة 90 م لمدة 10 دقيقة قبل تقدير قابلية الثبات الحراري يقلل من قابلية الثبات الحراري للحليب بسبب تحويل الاس الهيدروجيني الطبيعي وتتأثر قابلية الثبات الحراري فقط قليلا او لا تتأثر اطلاقا فان الحليب المسخن اوليا قبل التركيز تزداد قابلية الثبات الحراري له وطرق التسخين الاولي المختلفة مثل 90 م لمدة 10 دقيقة، 120 م لمدة 2 دقيقة او 140 م لمدة 5 ثانية لها تأثير على قابلية الثبات الحراري بسبب التغيرات الأنفة الذكر.

(6) التركيز: حليب الجاموس المركز اقل ثبات من حليب الابقار المركز، تركيز حليب الجاموس ناتج عن انخفاض في الاس الهيدروجيني وفي نسبة الكالسيوم والمغنيسيوم والفوسفات وحامض الستريك في حاله الذائبة ويزيد في معدل الكالسيوم والفوسفات والكالسيوم مع امغنيسيوم والفوسفات مع السترات، اضافة الكيزين الحامضي يزيد من وقت التخثر الحراري للحليب المركز للجاموس واطافة الكيزين يسبب تحويل امغنيسيوم والفوسفات من حاله الذائبة الى حاله الغروية في الحليب المركز، اضافة السكر والالديهايد واليوريا تسبب زيادة في قابلية الثبات الحراري للحليب المركز المعقم لحليب الجاموس، قابلية ثبات معقد فوسفو كيزينات الكالسيوم للعوامل المخثرة مثل الحرارة، المنفحة، الايثانول تقل بسرعة عند التركيز لأن التركيز يزيد تلاصق حبيبات الكيزين ثم يسبب دنثرة بروتينات الشرش ثم ترسيب فوسفات الكالسيوم الغروية الذي تسبب انخفاض في الاس الهيدروجيني للحليب الذي يؤثر على قابلية الثبات الحراري الا ان اضافة بيتا لاكتوكلوبيولين له تأثير على قابلية الثبات للحليب المركز، يمكن تركيز الحليب بواسطة التبخر الحراري الذي يقلل من قابلية الثبات الحراري للحليب مثل تركيز الحليب الفرز المركز الذي يحتوي 18% مواد صلبة تتخثر بدرجة 130 م لمدة 10 دقائق وقابلية ثبات المركز تتأثر بواسطة الاس الهيدروجيني الا ان قابلية الثبات تبقى منخفضة في قيم الاس الهيدروجيني فوق 6,8 اما التركيز بالترشيح الفائق له تأثير قليل على وثت تخثر الحليب مقارنة مع التبخير الحراري بسبب التركيز المنخفض للملاح الذائبة.

(7) تأثير الاس الهيدروجيني: تعتمد قابلية الثبات الحراري على الاس الهيدروجيني وان اقصى قابلية ثبات حراري للحليب تحدث بين اس هيدروجيني من 6,5-6,6 مع اقل قابلية ثبات حراري بدرجة 7 م وسبب التباين في قابلية الثبات الحراري تعود الى التباينات الفصلية وتخفيف الحليب مع الماء المطهر بنسبة 3:1 ينتج عن زيادة كبيرة جدا في قابلية الثبات الحراري.

8) تأثير المواد المضافة: تستعمل المواد المضافة من اورثوفوسفات والسترات تجاريا لزيادة قابلية الثبات الحراري للحليب المركز بسبب كلبجة الكالسيوم وهناك العديد من المركبات الذي تزيد من قابلية الثبات الحراري مثل الكربونيلات المختلفة مثل ثنائي الخلات ومواد التنظيف الايونية وبعض المواد المضافة المسموح استعمالها واستعمال اليوريا الذي لها تأثير رئيسي على قابلية ثبات الحليب غير المركز والمواد المضافة الذي لا تثبت الحليب المركز بل تزيد من عيوب الكربونيلات.

أ. الملح: تعتبر موازنة الملح من العوامل المهمة في قابلية الثبات الحراري للحليب، فأن الفوسفات والسترات تحسن من قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس بينما الكالسيوم والمغنيسيوم لها تأثير على ازالة الثبات الحراري للحليب فأن اضافة كلوريد الكالسيوم وكلوريد الصوديوم وفوسفات البوتاسيوم تقلل من قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس وتزداد قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس اما باضافة الفوسفات او السترات بينما تقل باضافة ايون الكالسيوم او استعمال 15% من الكالسيوم بواسطة الصوديوم.

ب. الالديهايدات والسكريات: اضافة السكر مثل الرايبوز و 2-deoxyribose و اريثروز والالديهايدات مثل الكلسيرالديهايد و glyoxyl , glycoaldehyde تزيد من قابلية الثبات الحراري في حليب الجاموس، الكلسيرالديهايد والرايبوز منزوع الاوكسجين في ذرة الكربون الثانية تحسن من قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس في اس هيدروجيني 6,8 ولا تؤثر في اس هيدروجيني اقل من 6,7، الزيادة في قابلية الثبات الحراري عند اضافة الالديهايد والسكر في الحليب بسبب تكثيف بين مجاميع الالديهايد والمجاميع الامينية.

ج. اليوريا: اضافة كمية قليلة من اليوريا 17,5 ملغم\100 مل الى حليب الجاموس مقارنة مع حليب الابقار 40 ملغم\100 مل احد العوامل المسؤولة عن انخفاض قابلية الثبات الحراري للحليب الجاموس واطافة تركيز منخفض من اليوريا الى الحليب يقلل من قابلية الثبات الحراري او يجعل الحليب غير ثابت بالحرارة ويعزى تأثير اليوريا على قابلية الثبات الحراري الى الزيادة في سعة المنظم الناتجة خلال المعاملة الحرارية للحليب واستعمال اليوريا بتركيز 25 ملغم\100 مل من الحليب والكلسيرالديهايد بتركيز 180 ملغم\100 مل من الحليب تعمل على سحب الماء مما تثبت الحليب.

(9) تأثير التجنيس: ليس للتجنيس أي تأثير على قابلية الثبات الحراري لحليب الجاموس بعد التركيز حيث يقل وقت التخرثر الحراري للحليب المجنس وبسبب التجنيس تحصل زيادة معنوية في النسبة المولارية للكالسيوم مع المغنيسيوم والفوسفات مع السترات وتجنيس الحليب الفرز لا يؤثر على وقت تخرثر الحليب الا انه يسبب ازالة ثبات الحليب الكامل ويزيد مدى ازالة الثبات مع محتوى الدهن وقساوة التجنيس وتحدث ازالة ثبات الحليب لأن حبيبات الدهن المتكونه عند التجنيس تكون ثابتة بواسطة الكيزين.

### التداخلات بين البروتينات بسبب المعامله الحرارية

أ. تداخل بين بيتالاكتوكلوبولين وكابا كيزين: يحصل تداخل بين الكيزين وبيتالاكتوكلوبولين عند التسخين الذي يتأثر بإضافة كلوريد الكالسيوم ودرجة الحرارة ووقت التسخين حيث يتداخل بيتالاكتوكلوبولين مع جزيئة كابا كيزين من الكيزين الكلي حيث يحصل بدرجة حرارة 90 م° 15 دقيقة حيث تقل قابلية كابا كيزين لتثبيت الفا - اس - كيزين في الحليب المسخن مع زيادة الوقت اللازم لتخرثر الحليب بالمنفحة وهذا التداخل ناتج عن ارتباط مجموعة السلفاهيدريل والكبريتيد الثنائية، فالرابطة المسؤولة عن قابلية ثبات المعقد هي اصرة كبريتيد ثنائية ولا يحصل تداخل بدرجة حرارة الغرفة الا ان تسخين الحليب الى درجة 75 م° 7 دقيقة، فأن 5% من كابا كيزين يحصل له تداخل مع بيتا لاکتوکلوبيولین.

ب. تداخل بين اللاكتوز والبروتين: يحصل تداخل بين اللاكتوز والبروتين في الحليب خلال التسخين يؤدي الى تكوين اللون الاسمر أو ما يعرف بتفاعل ميلارد مما يقلل محتوى الحامض الاميني اللايسين في الحليب.

ج. تداخل بين بروتينات الشرش: كميات كبيرة من الحليب تستعمل في صناعة الجبن مما تنتج كميات كبيرة من الشرش وكمية كبيرة من الشرش تستعمل في صناعة الاغذية الذي تحتوي 50% بيتا لاکتوکلوبيولین و 22% الفا لاکتالبیومین الذي تتداخل معا لتكوين معقدات ذائبة وحبيبية عن طريق اواصر الكبريتيد الثنائية لأن الفا لاکتالبیومین خالي من مجموعة السلفاهيدريل، بل يحتوي اربع مجاميع كبريتيد ثنائية.

د. تداخل بين الكيزينات: يحصل ارتباط ذاتي للكيزينات في اس هيدروجيني للحليب الاعتيادي وبدرجة 37 م° حيث تحدث بلمرة بيتا و الفا - اس - كيزين عند غياب الكالسيوم الايوني الا ان ارتباط الفا - اس - كيزين مع كابا - كيزين اكثر ثبات من

معقد كابا- كيزين - بيتا كيزين الا ان الارتباط يحصل بين الكالسيوم ، الفا - اس - كيزين، بيتا - كيزين وكابا - كيزين الذي تكون اكثر اهمية من الكيزينات ذاتها .

### تأثير المعاملات الحرارية على بعض صفات بروتينات الحليب

المعاملة الحرارية للحليب لها تأثير على التركيب الكيميائي وقابلية ذوبان بروتينات الشرش فالعلاقة بين تلك الصفات تختلف مع طبيعة البروتين وتركيب محلول البروتين فالمعاملة الحرارية المتوسطة لغاية 60 م لها تأثير عكسي على قابلية الذوبان وصفات تكوين الرغوة لبروتينات الشرش فالتغيرات الشكلية في التركيب تتأثر بواسطة الطرق اللونية فأن أكثر من 60 م لالفا لاكتالبليومين وقريب من 80، 140 م لبيتا لاكتوكلوبيولين مما يؤثر ذلك على الصفات الوظيفية لبروتينات الشرش، التحويلات في الحامض الاميني السستين في سلسلة متعدد الببتيد يكشف عنها بواسطة تحليل الاحماض الامينية على درجة حرارة أكثر من 120 م تحت ظروف حرارية معروفة مع دراسة التغيرات للظروف البيئية مثل الاس الهيدروجيني، وجود اللاكتوز، املاح الكالسيوم، المعاملات الحرارية الشائعة خطوات اساسية في انتاج مركبات بروتينات الشرش وعمليات تصنيع الاغذية ومن المعاملات الحرارية هي التسخين الاولي، لبسترة التعقيم وهذه المعاملات لها تأثير على تركيب وصفات بروتينات الشرش اما عكسيا او غير عكسيا، التغيرات العكسية لتركيب البروتين تقريبا تحدث في درجة حرارة لغاية 60 م الذي لها تأثير على ارتباط وتفكك بعض بروتينات الشرش وهذه التغيرات تكون تصاعدية بسبب فقد التركيب لبروتينات الشرش ثم تغيرات في قابلية ارتباط الماء مع البروتين الا ان التغيرات غير العكسية للتركيب الفيزيائي للبروتين تحدث فوق درجة حرارة الدنطرة للبروتين وتتأثر بالظروف البيئية مثل الاس الهيدروجيني، القوة الايونية، تركيز البروتين، الدنطرة غير العكسية لها تأثير على قابلية ذوبان البروتين وهي صفة مهمة للتطبيق الوظيفي للبروتينات في الاغذية مثل صفات الاستحلاب، تكوين الرغوة والتركيب الهلامي للوصول الى العلاقة بين تركيب البروتين وقابلية الذوبان يجب دراسة التأثيرات العكسية وغير العكسية للمعاملات الحرارية على بروتينات الشرش في درجات حرارية مختلفة 4-60 م، 60-100 م ومن 100-150 م.

أ. التغيرات بدرجة حرارة بين 4-60 م: الحرارة المعتدلة لها تأثير على تركيب وقابلية ذوبان بروتينات الشرش عكسيا بسبب الروابط المحبة للدهن الذي تزداد مع زيادة درجة الحرارة لغاية 60 م وتكون ضعيفة مع انخفاض درجة الحرارة فأن البروتينات مع كمية عالية نسبيا من الاحماض الامينية المحبة للدهن مثل بيتا لاكتوكلوبيولين وبيتا

كيزين تكون حساسة لتفاعلات التفكك والارتباط بسبب الحرارة وهذه التداخلات ممكن ان تكون داخلية أو خارجية اعتمادا على قابلية الالتواء لسلسلة الببتيد الذي لها تأثير على قابلية الذوبان، قابلية الذوبان للبروتينات لها تأثير بواسطة تغيرات الحرارة والتركيب الفيزيائي عند مقارنه قابلية ذوبان بيتا لاكتوكلوبوليونات مع نقطة التعادل الكهربائي لبيتا كيزين نجد كلاهما بروتينات ذاتية بدرجة 40م، بيتا كيزين ذو تركيب عشوائي تقريبا بينما بيتا لاكتوكلوبوليون يكون ذو شكل تركيب غير ملتوي جزئيا، فأن تسخين محاليل تلك البروتينات في اس هيدروجيني 4,6 وبدرجة حرارة من 4-60م ناتج عن ارتباط الجزيئات ذاتيا وعدم قابلية ذوبان بيتا- كيزين مع ارتباط خارجي بدون فقد قلبالية الذوبان للبيتا لاكتوكلوبوليون وهذا لا يعنيان كل بروتينات الشرش تكون ذو قابلية ذوبان جيدة عند المعاملة الحرارية لغاية 60م مثلا البيومين مصل الدم يكون ذائب في الماء بدرجة 4م الا انه يحصل له ترسيب بدرجة حرارة من 40-45م، التغيرات في قابلية الذوبان بدرجة اكثر من 40م توازي عكسيا عدم الالتواء جزئيا للالبيومين مصل الدم الملاحظة بدرجة حرارة اكثر من 40م (42-50م) لأن الاحماض الامينية المحبة للدهن تكون اكثر عرضة بدرجة حرارة اكثر من 40م مما تزيد من كفاءة التفكك والارتباط، الحرارة المعتدلة لا تؤثر فقط على قابلية الذوبان، بل لها تأثير على الصفات الوظيفية الاخرى مثل قابلية تكوين الرغوة، فالتسخين الاولي بدرجة 40-50م مسؤول عن تحسين في قابلية الخفق لبروتينات الشرش المركزة، ان ظاهرة تحسين الرغوة تختفي عند التبريد الى درجة 5م بسبب المواد الدهنية في محلول البروتين فالدهون اكثر فعالة سطحيا من البروتينات مما تؤثر على الشد السطحي خلال قابلية الخفق الناتجة عن تشقق غلاف الرغوة وعدم ثباتها.

ب. التغيرات بدرجة حرارة بين 60-100م: قابلية ذوبان البروتين بتلك الدرجة الحرارية عامل مهم لدنطرة البروتين الذي تتم في خطوتين الاولى هي عدم طوي او التواء البروتينات الذي تكون اما عكسية او غير عكسية ثم خطوة تجمع البروتينات متبوعة بعدم طوي او التواء غير عكسي، عدم طوي او التواء البروتينات مصاحب بواسطة تاثيرات حرارية وهذه التأثيرات يمكن ملاحظتها بواسطة قياس بعض الصفات الوظيفية حيث تختلف درجة حرارة دنطرة بروتينات الشرش من 68م لالفا لكتالبيومين الى 89م للكلوبوليونات المناعية وهي تستعمل كمقياس لدرجة حرارة الدنطرة عندما الظروف البيئية الاخرى مثل الاس الهيدروجيني، الاملاح ثابتة الا ان درجة حرارة الدنطرة تتأثر بسرعة التسخين ووقت التسخين، الظروف البيئية لها تأثير قوي على قابلية طوي وذوبان بروتينات الشرش خلال وبعد الدنطرة لان الاس الهيدروجيني له

تأثير على الشكل أو التركيب الفيزيائي لبروتينات الشرش الرئيسية حيثان مركز بروتينات الشرش يملك صفات مختلفة عندما المعاملة الحرارية في قيم اس هيدروجيني مختلفة 3، 6، 8 هذا السبب درست سلوكية بروتينات الشرش في القيم المختلفة، فأن تغيرات الحرارة في اس هيدروجيني 3 تبين ان كلا الفا لاكتالبومين والبيومين مصل الدم تكون غير ملتوية قبل المعاملة الحرارية وهذه مطابقة الى الاستنتاج بأن البروتينات تكون معرضة الى دنطرة حامضية، حيث ان بيتا لاكتوكلوبيولين مقارنة الى الفا لاكتالبومين يزداد ثباته الحراري في اس هيدروجيني 3 ويقل ثباته في اس هيدروجيني 8 مقارنة الى 6 كما يزداد نشاط مجاميع السلفاهيدريل في البيومين مصل الدم.

ج. التغيرات بدرجة حرارة 100-150م: المعاملة الحرارية بدرجة حرارة فوق 100م في عمليات التصنيع وحفظ الاغذية من المعاملات الشائعة في الحليب ومنتجاته الا انه يجب دراسة تأثيرها على تركيب وصفات بروتينات الشرش حيث ان بيتا لاكتوكلوبيولين من اكثر بروتينات الشرش تأثيراً في تلك الحرارة الذي يؤثر على قابلية الثبات الحراري للحليب ومنتجاته، في درجة حرارة فوق 100م، فأن بيتا لاكتوكلوبيولين يكون مسؤولاً عن تأثير الاس الهيدروجيني بين 6-7 على الثبات الحراري للبروتينات خلال المعاملة الحرارية 14م، فأن الثبات الجزئي لبيتا لاكتوكلوبيولين يحدث خلال الدنطرة القريبة من 80م بسبب تغير داخلي للكبريتيد الثنائي ثم عدم لتركيب البروتين في درجة حرارة قريبة من 140 م يسبب تحطيم اواصر الكبريتيد الثنائية مما تقلل من الروابط العرضية التساهمية، وجود الكالسيوم الايوني في الحليب لها تأثير على تجمع بيتا لاكتوكلوبيولين بعد المعاملة الحرارية لمدة 15 دقيقة وبدرجة 120م فالمعاملات الحرارية بغياب الكالسيوم، فأن قابلية ذوبان البروتين تزداد في اس هيدروجيني مرتفع مما تزيد من قابلية الثبات لبيتا لاكتوكلوبيولين المدنطرة تجاه التجمع بواسطة الكالسيوم مع زيادة الاس الهيدروجيني الا انها تقل بمدة مع زيادة تركيز الكالسيوم في اس هيدروجين ثابت، نستنتج من ذلك ان التركيب الفيزيائي وقابلية الذوبان وبعض الصفات الوظيفية الاخرى لبروتينات الشرش تتأثر بواسطة درجة الحرارة، الاس الهيدروجيني والتركيب الفيزيائي لغاية 150م ومن ذلك يمكن استنتاج ثلاث درجات حرارية لها تأثير على سلوك البروتين هي:

1. بين 4-60م تسبب تغيرات فيزيوكيميائية عكسية مثل ارتباط المجاميع المحبة للدهن وعدم الالتواء جزئياً ثم تغيرات في قابلية الذوبان وتكوين رغوة.

2. بين 60-100م تسبب تغيرات فيزيوكيميائية غير عكسية بسبب دنتر البروتين مما يؤدي الى تحويل في الصفات الوظيفية خلال المعاملات الحرارية بعد تغيرات قليلة في الاس الهيدروجيني.
3. بين 100-150م تسبب تغيرات كيميائية غير عكسية مثل تفاعلات ميلارد وتحطيم السستين

### التغيرات الفيزيائية والكيميائية في الحليب بدرجة 140م

- 1) انخفاض في الاس الهيدروجيني: بعد تسخين الحليب بدرجة 140م 20 دقيقة مما يقل الاس الهيدروجيني للحليب الى 5,8 بسبب انتاج الحامض نتيجة تحلل سكر اللاكتوز وترسيب فوسفات الكالسيوم الغروية مع تحرير ايون الهيدروجين وازالة الفسفور من الكيزين مع ترسيب الفوسفات المتحرر من فوسفات الكالسيوم بشكل فوسفات الكالسيوم مع تحرير ايون الهيدروجين ويون الترسيب الحراري لفوسفات الكالسيوم عكسي جزئيا عند التبريد لذلك فإن الاس الهيدروجيني للحليب بدرجة 140م عند نقطة تخثر الحليب اقل من القيمة المقاسة ومن المحتمل ان تكون قيمة الاس الهيدروجيني اقل من 5.
- 2) ترسيب فوسفات الكالسيوم الذائبة مع تحرير ايون الهيدروجين: بعد تسخين الحليب بدرجة 140م لمدة 5-10 دقيقة وغالبا ما تكون اكثر من 90% من الفوسفات الذائبة يحصل ترسيبها.
- 3) ازالة الفسفور من الكيزين: بعد تسخين الحليب الى درجة حرارة 140م لمدة 60 دقيقة حيث يحصل تحلل اكثر من 90% الفوسفات الذائبة.
- 4) اللون البني: يحدث اللون البني بسرعة بدرجة 140م لانه يحصل تداخل المجموعة الامينية من نوع ٢ في الحامض الاميني اللايسين الموجود في البروتين مع المجموعة الالديهيدية الحرة في سكر الكلوكوز الموجود في سكر اللاكتوز مما يخفض ذلك من وقت تخثر الحليب وهي تزيد من قابلية الثبات الحراري بسبب تكوين كربونيلات منخفضة الوزن الجزيئي.
- 5) تحلل الكيزين مائيا: يحصل تحلل الكيزين مائيا خلال تسخين الحليب بدرجة 140م مما يزيد ذلك من النتروجين غير البروتيني الذائب في 12% ثلاثي كلورو حامض الخليك، حيث يكون كابا- كيزين حساس للتسخين وان حوالي 25% من N-acetyl

neuraminic acid ذائب في 12% ثلاثي كلورو حامض الخليك في نقطة تخثر الحليب.

(6) الارتباط العرضي: يحصل ارتباط عرضي للبروتينات ويكون الارتباط العرضي تساهمي في الكيزينات بعد 2 دقيقة بدرجة 140م ولا يمكن اذابة الكيزينات المخثرة حراريا بواسطة اليوريا او SDS في PAGE.

(7) دنتر بروتينات الشرش: تحصل دنتر بروتينات الشرش بدرجة 140م بسرعة ويرتبط البروتين المدنتر مع حبيبات الكيزين عن طريق تداخلات S-S, SH مع كابتا-كيزين ومن المحتمل مع الفا-اس-1-كيزين في قيم اس هيدروجيني منخفضة اقل من 6,7. (8) ارتباط وتمتت حبيبات الكيزين: يحصل تجمع حبيبات الكيزين ثم تشتتها ومن ثم تجمعها اعتمادا على درجة الحرارة.

(9) التغيرات عند اضافة الماء: تقل اضافة الماء الى حبيبات الكيزين مع فترة التسخين الى درجة 140م ويحصل الانخفاض بسبب انخفاض الاس الهيدروجيني وعند تنظيم الاس الهيدروجيني الى 6,7 بعد التسخين بسبب زيادة في اضافة الماء عند التسخين.

(10) الجهد السطحي: لا يمكن قياس الجهد السطحي لحبيبات الكيزين بدرجة حرارة التقدير، بل يمكن قياس ذلك للحبيبات المسخنه بعد التبريد الا انه لا يحصل تغير في الجهد السطحي او جهد زيتا.

### التغيرات الفيزيوكيميائية لبروتينات الحليب خلال التعقيم والخزن

عمليات التصنيع المختلفة وطرق الخزن لها تأثير على صفات وتركيب الحليب خلال التعقيم والخزن ومن التغيرات الكيميائية والفيزيائية التي تحدث مباشرة بعد التعقيم وخلال الخزن هي تغيرات في البروتين، قابلية ثبات الكالسيوم، وقت تخثر الحليب، تفكك وتجمع حبيبات الكيزين، تحطيم البروتين، توازن الاملاح، نشاط الانزيمات وقابلية ثبات البروتينات.

أ. التغيرات في الحليب بعد التعقيم مباشرة: هناك عدد من التغيرات الناتجة عن المعاملة الحرارية للحليب خلال التعقيم وهذه التغيرات لها تأثير على البروتينات، الانزيمات وتوازن الاملاح:

1. البروتين: يحصل ارتباط بين بروتينات الشرش (بيتا لاكتوكلوبيولين) والكيزين (كابتا كيزين) خلال التعقيم حيث تحصل اما دنتر بروتينات الشرش او تداخل بروتينات الشرش مع مكونات حبيبة الكيزين (كابتا كيزين) مما يحصل لها ترسيب مشترك أي



تترسب مع الكيزين في نقطة التعادل الكهربائي للكيزين، مدى الارتباط بين بروتينات الشرش والكيزينات يختلف مع شدة درجة المعاملة الحرارية مثلا تسخين الحليب بدرجة 140م لمدة 16 ثانية يسبب اقل دنثرة من تسخين الحليب بدرجة 90 م لمدة 10-30 دقيقة، التعقيم بدرجة حرارة عالية جدا بواسطة طريقة التسخين المباشر تسبب اقل دنثرة لبروتينات الشرش 60-70% من التسخين غير المباشر (70-80%) من الحليب لان التغيرات في بروتينات الشرش بسبب الحرارة تسبب تحويل في توزيع النتروجين مقدر بطريقة مختلفة لتقسيم البروتينات في الحليب ومدى تكوين معقد بين بيتا لاكتوكلوبيولين وكابا كيزين عن طريق جسور كبريتيد ثنائية يؤدي الى تحويل في صفات حبيبات الكيزين، حبيبات الكيزين المتغيرة بالحرارة اكثر مقاومه للتخثر بواسطة الحرارة مما يسبب ذلك زيادة اللزوجة خلال الخزن واقل حساسية الى المعاملة الحرارية مع الاوكزالات الذي تزيل الكالسيوم الايوني، زيادة نسبة بروتينات الشرش في سطح حبيبات الكيزين يعطي حماية جيدة من زيادة اللزوجة خلال الخزن معاملة الحليب بدرجة حرارة عالية جدا يسبب اعادة تركيب مكونات الكيزين في التركيب الحبيبي خلال تحضير عمليات تفكك وتجمع البروتينات وهناك زيادة في كطمية الكيزين غير المترسب عند الطرد المركزي عالي السرعة وكذلك زيادة في حجم حبيبات الكيزين بينما جزيئات الكيزين غير المترسبة مقل قطر اقل من 20 نانوميتر، الزيادة في حجم حبيبات الكيزوين المترسبة يكون اقل في الحليب المعقم بدرجة حرارة عالية جدا.

2. نشاط الانزيمات: توجد البروتيازات طبيعيا في الحليب او تأتي من اصل بكتيري لا تكون مثبطة كليا بواسطة المعاملة الحرارية العالية لأن الانزيمات المحللة للبروتين تبقى حية بدرجة حرارة التعقيم العالية جدا الا انه لا توجد في الحليب المركز المعقم وحوالي 10% في القشطة المعاملة بدرجة حرارة عالية جدا لذلك يحصل تحطيم البروتينات خلال الخزن فالانزيمات المحللة للبروتين من اصل بكتيري تكون مقاومة للحرارة، فأنها نشاطها خلال الخزن للحليب المعامل بالحرارة العالية جدا تسبب زيادة اللزوجة.

ب. التغيرات في البروتينات خلال الخزن: تطرأ تغيرات كيميائية وفيزيائية في الحليب المعقم خلال الخزن، هذه التغيرات لها تأثير على النوعية الحسية والتغذوية فالتغيرات خلال الخزن لها تأثير على قابلية ثبات معقد فوسفات كيزينات الكالسيوم الغروية حيث ان هذا المعقد حساس للتخثر بواسطة بعض العوامل مثل الايثانول، المنفحة، الكالسيوم وهي دليل لقابلية ثبات الحليب.

1. قابلية ثبات الحليب للايثانول: قابلية الثبات الكحولي تقدر كحد ادنى للنسبة المئوية للايثانول الذي عندما يضاف حجم مماثل من الحليب يسبب تخثرة فإن تخثر الحليب بتركيز منخفض من الايثانول يكون اقل ثبات فأنه خلال خزن الحليب المعقم بالحرارة العالية جدا يحصل فقد تدريجي لقابلية ثباته تجاه الكحول وهذا الفقد في قابلية الثبات لها علاقة مع زيادة اللزوجة خلال الخزن وبدرجة حرارة الخزن المنخفضة فان قابلية الثبات للايثانول تقل في الحليب المعقم بالحرارة العالية أكثر سرعة من الحليب المعقم بالايوتوكلاف، يمكن ملاحظة الانخفاض في قابلية الايثانول الكحولي خلال الخزن للحليب المعقم والمركز، فامركزات المعقمة اقل ثبات من الحليب المعقم المجفف، كذلك العينات الحاوية فوسفات ثلاثية أكثر ثبات الى الايثانول من العينات الذي فيها زيادة اللزوجة سريعة.

2. قابلية الثبات للكالسيوم: الحليب المعامل بالمنفحة اقل قابلية ثبات للكالسيوم المضاف وكمية الكالسيوم اللازمة تسبب الترسيب للكينزين تكون قليلة، انخفاض قابلية الثبات للكالسيوم تعزى الى فقد حماية كابتا كينزين للكينينات الاخرى بسبب تحطيم البروتينات ويحصل انخفاض تدريجي في قابلية الثبات للكالسيوم خلال الخزن للحليب المعقم بالحرارة العالية، ارتفاع درجة الحرارة للخزن تسبب فقد قابلية ثبات الكالسيوم الذي تكون اسرع من درجة الحرارة المنخفضة الذي تعزى الى زيادة التحويل الكيميائي بدرجة حرارة عالية بسبب تفاعلات ميلارد بين المجموعة الامينية للايسين والمجموعة الالديهايدية للاكتوز.

3. وقت تخثر الحليب بالمنفحة: المعامله الحرارية للحليب تزيد وقت تخثر الحليب بالمنفحة وتعتمد على شدة المعامله الحرارية، وقت تخثر الحليب بالمنفحة اطول في الحليب المعقم من الحليب الخام، حبيبات الكينزين للحليب الفرز المعقم بالطريقة غير المباشرة مقارنة الى المباشرة يكون أكثر ثبات خلال الخزن وكذلك الى عمل المنفحة ووقت تخثر الحليب بالمنفحة له تأثير على تكوين معقد بين بيتا لاكتوكلوبيولين وكابتا كينزين الذي يمنع توفر الاصرة للفيل الانين - المثيونين الحساسة في كابتا كينزين الى المهاجمة بواسطة المنفحة، التحويل الى املاح الحليب الغروية والمتاينه تغير الشحذات والصفات السطحية في حبيبات الكينزين، وقت تخثر الحليب بالمنفحة الذي يقل في الحليب المعقم خلال الخزن وبعد 6 اشهر من الخزن، فأن اختزال وقت تخثر الحليب بالمنفحة خلال الخزن للحليب المعقم يكون كدليل للتغيرات العكسية في سيطح حبيبات الكينزين.

4. التحويل في توازن الاملاح: تحصل تغيرات في توزيع الاملاح خلال خزن الحليب المعقم حيث يحصل تفكك بعض الكالسيوم والفوسفات المترسبة بواسطة معاملة الحليب

بالحرارة وكذلك ارتباط الكالسيوم والفوسفات في الكيزين، الخزن الطويل يسبب ترسيب بعض أشكال فوسفات الكالسيوم، لأن فوسفات الكالسيوم الغروية ضرورية لقابلية ثبات حبيبات الكيزين لأن التغيرات في توازن الاملاح له تأثير على قابلية الثبات فأن إزالة الكالسيوم يزيد من تفكك حبيبة الكيزين، فأن نسبة الكالسيوم الى نتروجين او الفسفور الى النتروجين في الجزء الكيزيني المترسب بواسطة الطرد المركزي عالي السرعة تزداد خلال الخزن للحليب الفرز المعقم وهذه الزيادة تكون اقل من الحليب الفرز المركز المعقم، فأن عدم ثبات معقد الكيزين خلال الخزن يعزى الى دمج الكالسيوم والفوسفات مع الكيزين، فأن زيادة نسبة الكالسيوم الى النتروجين في معقد الكيزين تلاحظ في الحليب المعقم المخزون.

5. تجمع وتفكك حبيبات الكيزين: تطراً عدد من التغيرات على جزيئات الكيزينات خلال الخزن للحليب المعقم الذي تقاس بواسطة الترسيب بالطرد المركزي عالي السرعة او الكروماتوغرافيا او الميكروسكوب الضوئي او الالكتروني، الزيادة في كمية الكيزين غير المترسب يمكن ملاحظته بالطرق السابقة وهي ناتجة عن تفكك جزيئي لحبيبات الكيزين والذي تؤدي الى رؤية الحبيبات كجزيئات دقيقة او وحدات فرعية من الكيزين، التفكك لجزيئات الكيزين الكبيرة اكثر سرعة بدرجة 4م من درجة 20م او 37م، القوى المؤدية الى تفكك غير معروفة الا ان التحويل في توازن الاملاح قد تكون له علاقة كدليل في العملية او زيادة تكوين جزيئات البروتين المتعددة خلال الخزن وهذه الجزيئات المتعددة ناتجة عن ارتباط تساهمي او ربط عرضي لسلاسل الببتيد للكيزين عن طريق مركبات لكاربونيل الوسطية الناتجة عن تفاعلات ميلارد حيث يمكن ارتباط السلاسل الببتيدية عن طريق اواصر كبريتيد ثنائية ومدى تكوين جزيئات متعددة يعتمد على وقت ودرجة حرارة الخزن، بعد ستة اشهر من الخزن نسبة البروتينات الموجودة يعتمد على شكل الجزيئات المرتبطة تساهميا وتكون 50% بدرجة 37م، 40% بدرجة 30م، 26% بدرجة 20م، 21% بدرجة 4م ومدى تكوين التجمعات الجزيئية ليست لها علاقة مع وقت زيادة اللزوجة خلال الخزن فالحليب المعامل بدرجة حرارة عالية جدا ومخزون بدرجة 4م يكون تركيب هلامي اسرع من الحليب المخزون بدرجة 30 أو 37 م مع ان الحليب المخزون بدرجة 4م يحتوي كمية قليلة من الجزيئات المتعددة بالاضافة الى التغيرات السابقة ، هناك تغيرات تحدث في التركيب لحبيبة الكيزين الذي تكون مطابقة مع التغيرات في اللزوجة والتركيب الهلامي ويزداد تفكك حبيبات الكيزين خلال الفترة الذي فيها زيادة سريعة في اللزوجة حيث تحصل تغيرات في التركيب خلال الخزن ففي المرحله الابتدائية لا توجد تغيرات في لزوجة الحليب

فالحبيبات تبقى كروية ومنفصلة عن بعضها البعض الا ان التغيرات في السطح تعزى الى دنثرة بيتا لاكتوكلوبولين او الشعيرات الدقيقة لكابا كيزين على سطح الحبيبة الا انه بعد عدة اسابيع من الخزن تحصل زيادة في اللزوجة مما يحصل ظهور خيوط طويلة على سطح حبيبات الكيزين بعد 13 اسبوع من الخزن للحليب الفرز المركز يصبح الحليب لزج وذو اثنان او ثلاثة حبيبات كيزين مرتبطة حيث يحصل الارتباط بين الحبيبات اما بواسطة الاندماج بين الحبيبات او بواسطة مواد ليفية دقيقة في هذه المرحله الحبيبات تستعيد قائلها حيث توجد عدد من الحبيبات الغروية غير المرتبطة وقد توجد اثنان أو ثلاثة جزيئات في الحبيبات ربما تكون مكائنة الى زيادة في الحجم بعد 17 اسبوعا من الخزن تصبح الحبيبة ذو تركيب هلامي وهناك دلالة على تجمع الحبيبات الكيزينية على السلاسل الذي ترتبط من خلال مواد شبة ليفية لتكوين مجاميع بواسطة روابط بين حبيبات الكيزين مما يؤدي ذلك الى تكوين تركيب هلامي ناتج عن تغيرات تدريجية في حبيبات الكيزين حيث تكون ذات سطح ناعم وصغيرة الحجم.

6. تخطيط البروتينات: عدم ثبات الكيزين خلال خزن الحليب المعقم ناتج عن ازالة الفسفور او تشقق اواصر الببتيد للبروتينات، ازالة الفسفور من الكيزين تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة حيث يحصل تحلل مائي للبروتينات خلال الخزن وكذلك يحصل تحلل الكيزين في الحليب المعقم بدرجة حرارة عالية ثم تكوين تركيب هلامي خلال الخزن وهناك علاقة عكسية بين زيادة محتوى النتروجين غير البروتيني ووقت تكوين التركيب الهلامي حيث يحصل تخطيط البروتينات خلال الخزن حيث يحصل انخفاض في محتوى النتروجين الكيزيني مع زيادة في محتوى النتروجين غير البروتيني او الكيزيني (جدول -103) وهناك تغيرات في مدى وسرعة التغير في تحليل البروتينات بالفروقات ناتجة عن تغيرات في الظروف للمعاملات الحرارية خلال التصنيع ونوعية الحليب فالمعاملات الحرارية المباشرة تعطي درجة عالية من تحليل البروتين خلال الخزن مقارنة الى الحليب المعقم بالطرق غير المباشرة، كذلك نشاط الانزيمات ثم طبيعتها وكميتها والنوعية الرئيسية للحليب تحتوي مستوى مرتفع من البروتينيزات من اصل بكتيري مما يزيد من درجة تحليل البروتين وتقلل من الوقت اللازم لتكوين تركيب هلامي خلال الخزن لان هناك تباين واسع في قابلية الثبات الحراري للانزيمات المحللة للبروتين من اصل بكتيري وتلك الانزيمات توجد طبيعيا في الحليب وتختلف في درجة تخصصها على البروتينات الفردية، فالتغيرات الرئيسية في بيتا كيزين تؤدي الى زيادة محتوى كابا كيزين بسبب التحلل المائي للبيتا كيزين حيث يحصل انخفاض في تركيز

الفا - اس - 1 - كيزين، الفا - اس - 2 - كيزين، بيتا - كيزين، كابا - كيزين مع زيادة اجزاء كابا - كيزين، بارا - كابا - كيزين وهذه التغيرات ناتجة عن فعل البروتينيزات حيث تكون متخصصة لتحليل بيتا و الفا - اس - كيزين بدرجة عالية الا ان الكيزينات الاخرى بدرجة اقل وعمل تلك الانزيمات يتاثر بواسطة بعض العوامل الاخرى حيث تحصل زيادة في كابا - كيزين، بروتينوز - ببتون وانخفاض في الفا - اس - 2 - كيزين، زيادة بروتينوز - ببتون يعزى الى تكوين مركبات 3 ، 5 ، 8 سريع وبطيء بواسطة تشقق الطرف الاميني من بيتا - كيزين.

جدول (103) التغيرات في توزيع النروجين في الحليب المعقم بدرجة حرارة عالية خلال الخزن بدرجة حرارة الغرفة.

النروجين	قبل التعقيم	بعد التعقيم	خزن 2 شهر	خزن 4 شهر	خزن 5 شهر
نروجين كيزيني	80.3	84.4	80.8	75.5	72.1
NPN	6.0	6.2	6.3	8.1	8.8
بروتينوز - ببتون	1.1	1.8	2.7	4.7	8.9
Globulin N	0.8	0.7	1.2	1.3	1.4
B-Lg N	7.0	3.1	4.3	3.1	0.9
Albumin N	4.6	3.5	4.7	7.3	7.9

فإن عمل البروتينيزات من اصل بكتيري اكثر مقاومة للمعاملات الحرارية على البروتينات الفردية يختلف عن الطبيعية لأن الانزيم من اصل بكتيري يحلل كابا - كيزين وكلاهما تتأثر بطروف الخزن لطديات مختلفة بسبب اختلافهما في العمل على مهاجمة البروتينات الفردية، درجة الحرارة للخزن لها تأثير على سرعة تحليل البروتين حيث تحصل زيادة تحطيم البروتين مع ارتفاع درجة حرارة الخزن وهناك تباينات في الوقت وانخفاض محتوى الكيزين وزيادة النروجين غير البروتيني في وقت تكوين التركيب الهلامي.

التغيرات في بروتينات الحليب خلال الخزن المبرد

خزن الحليب بدرجة 4-6م من الطرق المناسبة لتجنب التغيرات غير المرغوبة بسبب تلوث الحليب بالاحياء المجهرية فالخزن المبرد للحليب يكون اساسي لاسباب اقتصادية وعملية بسبب علاقته المباشرة في صناعة الالبان فان تلك الطريقة ناتجة عن عدد

من المشاكل غير المتوقعة بأن صفات تخمر الحليب الخام المبرد تختلف عن صفات التخمر للحليب الخام وهي صفات تخمر جزئية بسبب تغيرات عن وجود الاحياء المجهرية المتوسطة للحرارة، المحبة للحرارة وجزئيا للتفاعلات الانزيمية، المشاكل خلال التخمر ناتجة عن تحليل مائي للدهن والبروتين بدلا من تكوين حامض اللاكتيك والذي يمكن تجنبها بواسطة الانضاج الاولي للحليب باستعمال باديء من الاحياء المجهرية متوسطة الحرارة، التغيرات في صفات الحليب المخزون بدرجة 2-6 م تحتاج تحويرات مهمة لجعل الحليب اعتيادي في عمليات التصنيع مثل خلال صناعة الجبن، وقت التخثر وتكوين الخثرة الذي تتأثر بواسطة الخزن المبرد وفي بعض الاحيان تسبب تغيرات في الحليب ذاته، ان تأثير الخزن المبرد على عمليات التصنيع للحليب الخام له علاقة بالصفات الحبيبية لجزء الكيزين من البروتينات وذلك بسبب تفكك مكونات الحبيبة وخاصة المجاميع المحبة للدهن في بيتا كيزين خلال التبريد للحليب الخام بينما توازن الفا-اس - كيزين بين المصل والحبيبات يكون اقل بواسطة التبريد لأن بيتا كيزين يتفكك من الحبيبات الى المصل بدرجة حرارة منخفضة، حيث يوجد هناك قائل بين الارتباط الذي يعتمد على الحرارة للانزيمات مع الحبيبات وكذلك الانزيمات المحللة للبيتا كيزين.

أ. تفكك حبيبات الكيزين خلال الخزن المبرد: الحليب الخام يملك درجة حرارة 38م مباشرة بعد عملية الحلب فهو نظام غير متجانس وغير ثابت يؤدي الى تكوين طبقة قشقة ويطرأ عليه تلف ميكروبيولوجي مما يسبب تغيرات معروفة تحدث خلال الخزن، فإن خزن الحليب بدرجة 2-6 م من الطرق المناسبة لتجنب التغيرات غير المرغوبة بواسطة تثبيط نمو الاحياء المجهرية مما يقلل من المشاكل الميكروبيولوجية والكيميائية والفيزيائية للحليب الخام حيث يحصل تغير للاحياء المجهرية في الحليب بدرجة حرارة خزن من 2-6 م اما في صناعة الجبن فإنه يمكن حل المشكله بواسطة تسخين اولي واستعمال مزرعة بكتيرية نقية (باديء) بالاضافة الى التغيرات في الحاله الميكروبيولوجية للحليب الخام وهناك تغيرات فيزيائية وكيميائية يمكن حدوثها في الحليب الخام من ضمن تلك التغيرات هي وقت تخثر الحليب بالمنفحة وماسك الخثرة الذي تخفض انتاج الجبن وزيادة محتوى كاما كيزين وعيوب في الطعم، وهذه المشاكل تسبب تغيرات عكسية وغير عكسية في الحالات الفيزيائية والكيميائية للحليب الخام، فالتغيرات العكسية لها علاقة بالبروتينات وتوازن الاملاح الا ان التغيرات غير العكسية تسبب تحليل مائي للبروتينات وهناك عدد من العوامل مثل الاس الهيدروجيني، فوسفات او سترات الكالسيوم والكيزينات لها تأثير على توازن البروتين

في الحليب وقابلية ثبات الحبيبة فالخزن المبرد يقلل محتوى الكالسيوم والفوسفات للحليب بواسطة 15-25% ثم زيادة الفوسفات والكالسيوم الذائب عند الخزن المبرد يسبب ذوبان الفوسفات الغروية حيث يستعمل الكالسيوم لقياس توزيع الكالسيوم بين الحالة الذائبة والغروية، وخلال الخزن المبرد فإن محتوى الكالسيوم في المصل يزداد بمعدل 8-9%، فإن توازن الاملاح يتأثر بواسطة التغيرات في الاس الهيدروجيني الذي يكون حوالي 0,3-0,4 وحدات أكثر من ذلك بدرجة 2-6 م مقارنة الى 38 م، التغيرات في توازن فوسفات او سترات الكالسيوم له علاقة مباشرة الى قابلية ثبات الحبيبات الكيزينية وتوازن البروتين الا ان قياسات توازن البروتين تحدث بدون أي اعتبار لتوازن الاملاح حيث وجد بأن محتويات الكيزين الذائب والحبيبي ثم التغيرات في تلك المحتويات خلال الخزن المبرد ما هو الا وظيفة درجة الحرارة والوقت وتغيرات ناتجة عن تباين في ظروف التجربة، فإن تركيز الكيزين الذائب يزداد خلال الخزن بدرجة 2-6 م لغاية 42% من الكيزين الكلي الذي يكون مذاب بعد الخزن لمدة 48 ساعة بدرجة 4 م، درجة التفكك لها علاقة مباشرة الى محتوى البروتين وكذلك تفكك الكيزين الحبيبي اسرع خلال الساعات الستة الاولى من الخزن المبرد ففي درجة 4 م فإن محتوى البروتين لمصل الحليب المحضر بالطرد المركزي عالي السرعة الذي يزداد من 0,73% الى 0,9% بعد 6 ساعات و 24 ساعة على التوالي بالاضافة الى تفكك البروتينات من الحبيبات الى مصل الحليب فإن كمية الكيزينات الفردية المذابة يمكن تقديرها والتغيرات ناتجة عن تباينات كبيرة في ظروف التجربة، فإن توازن الفا - اس - كيزين بين المصل والحبيبات لا يعتمد تقريبا على درجة الحرارة فأن بيتا كيزين يتفكك الى مدى كبير من الحبيبات الى المصل بدرجة حرارة منخفضة وهذا بسبب الصفات المحبة للدهن في بيتا كيزين والتركيب التسلسلي المفتوح الناتج عن ارتفاع محتوى البروتين فية خلال الخزن الطويل، فإن توازن الفا - اس كيزين وكابا-كيزين لها تأثير على قابلية ذوبانها.

ب. تغيرات في الصفات التكنولوجية: التغيرات الحاصلة في البروتينات والاملاح في الحليب خلال الخزن المبرد لها تأثير أو تسبب تغير في الصفات التكنولوجية للحليب، فأن وقت تخثر الحليب بالمنفحة، تماسك الخثرة وتصريف الشرش تتأثر مع تلك التغيرات حيث يحصل فقد في انتاج الجبن لغاية 10%، يجب المحافظة على صفات الحليب الخام الاصلي بواسطة الانضاج الاولي للحليب وازدادة كلوريد الكالسيوم وتنظيم الاس الهيدروجيني ثم المعاملات الذي تسبب اعادة امتصاص الكيزين الذائب على حبيبات الكيزين لكي تستعيد الصفات الاصلية للحليب الخام، فأن تسخين الحليب بدرجة 60 م لمدة 30

دقيقة ناتجة في جعل محتوى البروتين في مصّل الحليب مساوي الى محتواه في الحليب لاصلي لذلك يشير بأن البروتين يحتاج معاملته حرارية طويلة أي درجة حرارة مع وقت طويل لاستعادة ترتيب التوازن بسبب الصفات المتداخلة لمكوناته.

ج. التحليل المائي للبروتينات خلال الخزن المبرد: وجود البروتينيزات في الحليب مرتبط مع مشاكل تكنولوجية عديدة تحدث خلال عمليات تصنيع وخزن الحليب ومن تلك المشاكل هي زيادة اللزوجة، تكوين التركيب الهلامي خلال خزن الحليب المعامل بالحرارة العالية، تحليل مائي للبروتينات ثم عيوب الطعم والنسجة في الجبن او الحليب الجاف ثم تكوين كاما وملتا - كيزينات من بيتا - كيزين، الفا - اس - 1 - كيزين على التوالي ثم تغيرات عكسية في الكيزين، توازن الاملاح، تحليل مائي للبروتين تسبب تغيرات غير عكسية في الحليب خلال الخزن فهي اما توجد في الحليب طبيعيا او تنتج من الاحياء المجهرية وهناك عدة أدلة تستعمل لقياس التحليل المائي للبروتين في الحليب هي محتوى النتروجين غير البروتيني، ببتيد مر، كاما - كيزين، ملتا - كيزين، طعم غير مرغوب بسبب الببتيدات، زيادة اللزوجة خلال الخزن، تكوين تركيب هلامي، فإن تلك الانزيم متخصص بدرجة عالية لتحليل بيتا - كيزين الى كاما - كيزينات هي  $\gamma^1$ ,  $\gamma^2$ ,  $\gamma^3$  وغير متخصصة لتحليل الفا - اس - 1 - كيزين وكابا - كيزين ودرجة تخصص عالية لتحليل الفا - اس - 1 - كيزين بواسطة انزيم يشبه الترسين.

1. تحليل بيتا - كيزين: كاما - كيزينات هي الجزء الطرفي الحامضي من بيتا - كيزين، فإن تركيز كاما - كيزين في انواع الحليب المختلفة يتراوح من 2-10% وهذه التركيزات تتأثر بواسطة الظروف البيئية مثل الخزن، درجة الحرارة، الوقت، التلوث بالاحياء المجهرية المنتجة للانزيمات المحللة للبروتين حيث يحصل تفكك بيتا - كيزين من الحبيبات الى مصّل الحليب عند التبريد حيث انه خلال تقنية انزيمات البروتينيزات الذي تشبه الترسين فإن تلك الانزيمات تتحد نسبيا مع بيتا - كيزين الى المصل فان التحليل المائي للبيتا - كيزين بواسطة البلازمين، الترسين والبروتينيزات الذي تشبه الترسين الناتجة عن تكوين كاما - كيزينات وفوسفوبروتينات فالتركيز العالي من كاما - كيزينات له تأثير على الصفات الفيزيوكيميائية لبروتينات الحليب حيث ان كاما - كيزينات تقدر بواسطة طرق استخلاص بسيطة مع المذيبات العضوية فهي ذائبة في المذيبات العضوية لأنها محبة للدهن اكثر من بيتا - كيزين حيث تفقد الطرف الاميني المحب للماء وهو فوسفوببتيدات خلال التحليل المائي لها ومن المواد



المستعمله في فصلها هي ارتباط 1 - بروبانول مع ثنائي اثيل اثير بنسبة 1:2 الذي يعطي افضل نتيجة للفصل بعد حضن الحليب بدرجة حرارة منخفضة، فالجزء الكيزيني يترسب في اس هيدروجيني 4,6 ثم يترسب بالطرد المركزي ثم يعاد تعليقة لمدة 30 دقيقة في المذيب اعلاه ثم ترشيح ثم يعاد الجزء الذائب بالتبخير لو يقدر بواسطة طريقة كلداهل ويتعرف عليه بالفصل الكهربائي باستعمال متعدد الاكريلاميد، ويحصل انخفاض في تركيز كاما - كيزين عند الخزن للحليب بدرجة 26م بسبب التحليل المائي بواسطة انزيم aminopeptidase الموجود في مصل الحليب ويمكن ان يحصل تحليل قليل بواسطة البروتينيز الشبيهة بالترسين في الحليب لانها مشتقة عن طريق تشقق الاواصر الثلاثة من جزيئة بيتا - كيزين في المواقع 28-29، 105-106، 107-108 بينما بيتا - كيزين يحتوي على الاقل 15 اصرة ببتيديدة مع احمض امينية هي اللايسين والارجينين الذي يمكن تحليلها بواسطة الانزيمات الشبيهة بالترسين خلال الخزن المبرد، هناك زيادة في تكوين كاما - كيزين الذي تزداد بدرجة 4 م مقارنة الى 1 م وبدرجة حرارة عالية 26م، فان بيتا - كيزين والانزيمات تكون مثبطة بواسطة ارتباط المجاميع المحبة للدهن مع بيتا - كيزين والذي تسمح لتحليل محدود فقط والسبب هو ان كاما - كيزين تقدر لغاية 10% من الكيزين الكلي في بعض انواع الحليب الخام الطازج الذي يمكن ان يحصل لها تحليل مائي للبروتين خلال تكوين الكيزين والحبيبات في الضرع فأن التبريد للحليب الخام يستطيع ان يسبب تغيرات في تركيب كيزين الحليب وخاصة بيتا - كيزين، الطرف الاميني من الفوسفوبروتين يتكون من تحليل بيتا-كيزين كما يوجد في الحليب بروتينوز - ببتون ناتجة عن تحليل بيتا - كيزين بواسطة البلازمين أو الترسين.

2. تحليل الفا - اس - كيزين: يحصل تحليل مائي لكابا - كيزين والفا - اس - 1 - كيزين بواسطة بعض البروتينيزات فأن ملتا كيزينات تتكون بواسطة تحليل الفا - اس - 1 - كيزين بواسطة البلازمين فأن ارتباط ملتا كيزين مع الفا - اس - كيزين مسؤول عن وجود تلك الاجزاء كما يحصل تحليل الفا - اس - 2 - كيزين بواسطة انزيم شبيهة بالترسين وكذلك يحصل تحليل كابا - كيزين بواسطة الانزيمات الشبيهة بالترسين ناتجة عن كيزين حيث يكون التحليل غير متخصص وبطيء.

### الاهمية التكنولوجية للتحليل المائي للبروتين في الحليب

تأثير انزيمات البروتينيزات الموجودة في الحليب خلال الخزن لتكوين راسب او تركيب هلامي وهناك فروقات لها علاقة بعدم نشاط تلك الانزيمات بسبب اختلاف في المعاملات الحرارية العالية الذي تؤدي الى تغيرات في الصفات الفيزيوكيميائية خلال صناعة الجبن مما يؤدي ذلك الى تفاعلات تحليلية للبروتين تتضمن تطور الطعم غير المرغوب وخاصة خلال فترة انضاج الجبن.

### تأثير التجميد على بروتينات الحليب

التجميد يسبب دنثرة بروتينات الحليب خلال الخزن وهناك علاقة بين تلك الدنثرة وانخفاض درجة الحرارة الذي تكون طردية، درجة الحرارة فوق -15 م تسبب تغير قليل في البروتينات كما تزيد وقت خزنها وهناك تغيرات قليلة في درجة الحرارة من -5م الى -10م مما تزيد وقت الخزن من 18 الى 32 يوم بينما تحت -15 م فان التأثير اقل.

### بروتينات الحليب الوظيفية

تعبير الصفات الوظيفية للبروتينات له علاقة بالاغذية وهو يشير الى الصفات الفيزيوكيميائية للبروتين الذي يؤثر على وظيفة الاغذية مثل النسجة rheology، اللون، الطعم، امتصاص الماء (ارتباط الماء) وقابلية الثبات ومن الصفات الفيزيوكيميائية المهمة هي قابلية الذوبان، اضافة الماء، النسجة، النشاط السطحي وتكوين الهلام، الاهمية النسبية تعتمد على الغذاء ويمكن تقدير الصفات الوظيفية للعديد من الاغذية وخاصة من اصل حيواني بواسطة مكونات البروتين عند اضافة تلك البروتينات الى الاغذية لاغراض معينه ويمكن زيادة اهمية البروتينات بسبب التقنيات المناسبة لانتاج بعض البروتينات على نطاق تجاري وكذلك بسبب انتاج بروتينات وظيفية مثل انتاج الاغذية من مواد اكثر او اقل نقاوة مثل البروتينات، الدهون، الزيوت، السكريات، السكريات المتعددة، الطعوم، اللون مما ادى ذلك الى انتاج اغذية ذات صفات وظيفية مناسبة وبعض البروتينات الوظيفية تستعمل في التطبيقات الغذائية منذ فترة طويلة مثل بياض البيض في انواع مختلفة من المنتجات او الجيلاتين في اغذية الجلي، البروتينات الوظيفية الاساسية مشتقة من الحليب هي الكيزين وبروتينات الشرش أو فول الصويا أو مصادر مهمة أخرى هي بياض البيض، الدم والانسجة الرابطة مثل الجيلاتين والحنطة مثل الكلوتين ويمكن انتاج الكيزين من الحليب الفرز الخالي

من الدهن واللاكتوز والأملاح بواسطة المنفحة أو التخنتر في نقطة التعادل الكهربائي والغسل للخنثرة وكيزين المنفحة الذي ينتج تجارياً. وتستعمل في التطبيقات التجارية في البلاستيك والأصماغ، الألياف كما تستعمل بروتينات الشرش المدنترة حرارياً مثل لاكتالبيومين في التطبيقات الغذائية.

### الدلائل لتقدير قساوة المعاملات الحرارية

تسخين الحليب هو أحد المتطلبات الأساسية في صناعة الألبان والغرض الرئيسي من تسخين الحليب هو تحطيم الأحياء المجهرية لكي يصبح صالح للاستهلاك البشري وزيادة قابلية الحفظ بالإضافة إلى بعض الصفات المرغوبة بخصوص الطعم واللون واللزوجة الذي لها تأثير على نوعية المنتجات المصنعة من ذلك الحليب وعندما تكون المعاملة الحرارية غير مناسبة فإن الأمان وقابلية الحفظ ونوعية الحليب تتأثر عكسياً مع زيادة المعاملة الحرارية عن الحد المطلوب وتحدث العديد من التغيرات غير المرغوبة الذي لها تأثير على الصفات النوعية والتغذوية للحليب ومن المعاملات الحرارية الشائعة في العمليات التصنيعية التجارية هي:

Thermization	65 C / few second
HTST	72 C / 16 second
UHT	136-145 C / 3-6 sec.
Sterilization	110-120 C / 20-40 minute
Flash	85°C / 5 second

تحدث سلسلة من التفاعلات التي تعتمد على درجة الحرارة والوقت وهذه التفاعلات إما تغير من التركيب البنائي لبعض المكونات الكيميائية مما يؤدي ذلك إلى تكوين مركبات جديدة أو تؤدي إلى تغيرات مرغوبة أو غير مرغوبة في الحليب ومشتقاته وأفضل معاملة حرارية للحليب هي التي تعطي المنتج قابلية حفظ طويلة والصفات الوظيفية محدودة وأقل تغيرات غير مرغوبة ومن الضروري تقييم المعاملة الحرارية لايجاد فيما إذا كانت المعاملة الحرارية قد أثرت على الحليب أو لم تؤثر عليه وذلك بقبوله أو رفضه ويمكن تقسيم مدى المعاملة الحرارية من خلال التغيرات الكمية والنوعية لواحد أو

أكثر من الأدلة أو المنتجات المتكونة من التفاعلات الكيميائية التي تحدث بسبب التغيرات والتأثيرات الحرارية الذي تساعد في تقييم العمليات الحرارية الصحيحة ومن هذه الأدلة هي:

1. **الانزيمات كدليل للمعاملات الحرارية:** يمكن فحص قابلية ثبات الحليب تجاه الحرارة لعدد من الانزيمات في الحليب لمعرفة الانزيمات الذي يمكن ان تكون كدليل للمعاملات الحرارية وهي:

أ. **الفوسفاتيز القلوي alkaline phosphatase:** يستعمل الفوسفاتيز القلوي كدليل لقياس كفاءة البسترة للحليب عندما يستعمل درجة حرارة أكثر من المطلوب 71,7°م 12 ثانية مما يصبح الانزيم اقل نشاط نتيجة الاختبار الوصفي الكاذب ولازالة ذلك لابد من اجراء تحويلات في انزيم الفوسفاتيز القلوي للتمييز بين الفوسفاتيز غير المنشط والمنشط ويمكن الحصول على اختبار كاذب في حالة القشقة والزبد المسخن الى درجة 40°م وهي الدرجة الاساسية لاختذ العينه.

ب. **انزيم  $\gamma$ -glutamyl transferase:** يعتبر من افضل الأدلة للمعاملات الحرارية حيث يصبح غير نشط كلياً بدرجة حرارة مرتفعة قليلاً عن البسترة التقليدية ويستعمل لتقييم بسترة القشقة والزبد ويمكن الكشف عن نشاط الانزيم طيفياً.

ج. **اللاكتوبروكسيداز lactoperoxidase:** لتقدير المعاملة الحرارية الزائدة لانه انزيم ثابت نسبياً بالحرارة ويستعمل كدليل للبسترة الخاطئة فان تسخين الحليب بدرجة 80°م لمدة 5 ثانية ناتج عن هدم نشاط الانزيم كلياً ويعتمد على قساوة المعاملة الحرارية للحليب.

د. **البروتيازات او البروتينيزات proteases/proteinases:** هناك نوعين من البروتينيزات في الحليب هي البروتينيزات الطبيعية والبكتيرية الذي تظهر في الحليب نتيجة نمو البكتريا فية فالبروتينيزات البكتيرية تنتج بواسطة اجناس pseudomonas وهي تقاوم الحرارة وهي تستطيع البقاء حية بعد البسترة مما تسبب مشاكل نوعية عند الخزن، وجود البكتريا المحبة للبرودة في الحليب قبل المعاملة الحرارية ومرحلة نموها وعدم نشاطها يعتمد على نوع وسلالة البكتريا المنتجة للانزيمات ويحتوي الحليب العديد من البروتينيزات الا ان الانزيم الرئيسي هو aminopeptidases, acid proteinase thrombin , plasmin الذي يرتفع تركيزها في الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع وانزيمات البروتينيزات

أكثر مقاومة للحرارة من البروتينيزات، البروتين الطبيعي يبقى حيا بعد البسترة والتعقيم بطريقة UHT أكثر من الحليب المعقم بالعبوات.

2. المركبات الثانوية للمعاملات الحرارية كدليل: تحدث تغيرات أو تفاعلات كيميائية مختلفة مثل الكرملة وتفاعلات ميلارد مع العديد من المركبات الأخرى وهذه المركبات لا توجد في الحليب الخام والذي تستعمل كدليل للمعاملات الحرارية.

أ. **الفيوروسين Furosine والبيريدوسين pyridosine**: مركب ثابت ناتج عن تفاعلات ميلارد مثل aminoketoses (مركبات أمادوري) الذي تحت ظروف التسخين القوية تنتج العديد من المركبات الأخرى وتحت الظروف الاعتيادية للمعاملات الحرارية للحليب، فإن هذه المركبات الذي مثل  $\zeta$ -lactulosyl-lysine وهو الشكل الحلقي للمركب عند التحليل الحامضي ويمكن بيان قيم furosine لأنواع مختلفة من الحليب فالمعاملات الحرارية بدرجات حرارية مختلفة وكميته لها علاقة مع وقت ودرجة حرارة ورطوبة المنتج وعتبر الحامض الأميني furosine هو الشكل الحلقي للمركب aminoketoses عند التحليل الحامضي حيث يتم تحليل العينه مع 8 ع من حامض الهيدروكلوريك تليها تنقية ثم تقدير بواسطة HPLC واحد من التفاعلات التي تسبب فقد اللايسين في المراحل الأولى من تفاعلات ميلارد هو تكوين deoxylactulosyl-lysine -  $\zeta$  لأن التحلل الحامضي لهذا المركب هو توليد اثنان من الأحماض الأمينية الجديدة هي pyridosine, furosine الذي تتكون بتركيز منخفض ويعتبر furosine كمقياس مدى تفاعلات ميلارد أو نسبة اللايسين المشتقة عند مستوى الفيوروسين ويختلف مستوى الفيوروسين مع قساوة المعاملة الحرارية وكميته تعتمد على ظروف تحلل الحامض المستعمل.

ب. **اللايسين المتوفر Available lysine**: يصبح اللايسين غير متوفر في المرحلة الأولى من تفاعلات ميلارد ويمكن قياس مستوى اللايسين غير المتوفر بطرق مختلفة مثل طرق ارتباط الصبغة وقياس الفيوروسين حيث تعطي قيم مختلفة للايسين المتوفر ويحصل فقد اللايسين المتوفر خلال البسترة والتعقيم وتختلف القيم للبسترة من 0,61-2% والتعقيم بطريقة UHT المباشرة من صفر - 3,4% والتعقيم بطريقة UHT غير المباشرة من 0,86 - 5,6% والتعقيم من 3,3-13% فالزيادة في الفقد مع قساوة المعاملة الحرارية ويحصل الفقد بعد الخزن بدرجة 20 م لمدة 6 اشهر

والفقد بدرجة 38م ويزداد عندما تكون درجة الحرارة 130-150م مع حيز لمدة 30 ثانية ويحصل الفقد من 1-2% حيث تكون مجموعة الامين في الموقع ابسيلون (ε) حساسة للعديد من العوامل بسبب الروابط التساهمية وخلال عمليات تصنيع الحليب فإن مجموعة الابسيلون في اللايسين تتداخل مع اللاكتوز مما تجعل اللايسين غير متوفر، حيث يتفاعل o-phthaldialdehyde مع مجموعة الامين الاولى في اللايسين بوجود SDS لتكوين مركب الذي يقاس بطول موجي 455 نانومتر ويستعمل للتمييز بين الحليب المعامل بطريقة UHT عن التعقيم في عبوات حيث يكون الفقد في اللايسين المتوفر من 2-6% بطريقة UHT ومن 11-13% بطريقة التعقيم في العبوات.

ج. لايسينو الانين lysino-alanine: عند تسخين الحليب يصبح اللايسين غير متوفر من خلال تكوين حامض اميني محور هو lysino-alanine, LAL ويقدر بواسطة جهاز تحليل الاحماض الامينية amino acid analyzer بعد تحليله مائيا لتحرير LAL حر من الشكل المرتبط مع البروتين ويمكن الكشف عن 10-40 جزء بالمليون من LAL في البروتينات ويحتوي الحليب المعاملة الحرارية بطريقة UHT على 60 جزء بالمليون وتصل 400 جزء بالمليون مع قشقة معقمة بطريقة UHT وتتراوح القيم في الحليب المعقم من 170-5700 جزء بالمليون.

د. اللاكتيولوز lactulose: هو epimer لسكر اللاكتوز في الحليب المسخن ويحدث نتيجة التأثير القلوي الذي يحفز بواسطة المجاميع الامينية الحرة في الكيزين وهو يوجد في الحليب المسخن اما بشكل حر او بشكل مرتبط الى بروتينات الحليب بشكل (ε-N-deoxy lactulosyl-L-lysine

3. العدد الحراري Heat number: العدد الحراري او العدد الكيزيني هو معدل محتوى النروجين البروتيني غير الذائب في الحامض في اس هيدروجيني 4,8 الى محتوى النروجين الكلي مضروب في 100.100 Casein No. = IPN/TN x 100.100

ويتضمن النروجين البروتين غير الذائب insoluble protein nitrogen, IPN في الحامض الكيزين مع بروتينات الشرش المذنتة بالحرارة ويستفاد من العدد الكيزيني لتقييم المعادلة الحرارية المعطاة خلال صناعة الحليب المجفف وعلى هذا الاساس يصنف الحليب المجفف الى:

1. حليب مجفف منخفض الحرارة اقل من 80م.
2. حليب مجفف متوسط الحرارة من 80.1 – 83.0م.
3. حليب مجفف مرتفع الحرارة اكثر من 88.1 م.

الزيادة في درجة المعاملة الحرارية خلال الصناعة تزيد من العدد الحراري للحليب المجفف واقصى قيمة هي 91 ويحصل فصل ابروتينات غير الذائبة في الحامض وهي الكيزين مع بروتينات الشرش المدنترة بالحرارة الذي يتم فصلها من كمية معلومة من الحليب المعاد ذوبانه باستعمال حامض الخليك وخلات الصوديوم كعوامل ترسيب حيث يتم غسل الراسب ثم تقدير محتوى النتروجين بطريقة كلداهل ويمكن تقدير محتوى النتروجين الكلي ومن معرفة قيم النتروجين الكلي والنتروجين الذائب في الحامض يمكن إيجاد العدد الكيزيني.

4. نتروجين بروتينات الشرش الذائبة: لقياس المعاملة الحرارية في الحليب المبستر يتم إيجاد الفرق بين الاجزاء الحاوية نتروجين وهو قياس مرتبط مع اختبار البيروكسيد الذي هو الاساس في التصنيف الحراري للحليب المبستر وطبقا لهذا الاختبار يمكن تصنيف الحليب المبستر الى ثلاثة اصناف هي:

- أ. القيم المنخفضة 5,5% نتروجين ذائب للحليب المبستر الطازج عالي النوعية.
- ب. القيم المرتفعة 14% نتروجين للحليب المبستر الطازج.
- ج. القيم المتوسطة 11% نتروجين للحليب الميسر.

وهي دليل يستعمل لتقييم مدى المعاملة الحرارية في الحليب السائل ويمكن قياس نتروجين بروتينات الشرش بواسطة دنتر بروتينات الشرش Whey protein nitrogen , WPN عند التسخين للحليب بدرجة 90 – 100م.

$$WPN = NCN - NPN$$

حيث ان NPN هو نتروجين غير ذائب و NCN هو نتروجين غير كيزيني.

5. تغيرات اللون: يصيح لون الحليب بني مع زيادة قساوة الحرارة وهي ناتجة عن تداخل اللايسين واللاكتوز في الحليب وتفاعلات ميلارد هي تفاعلات معقدة حيث تتحول الى melanoidins وسرعة اللون البني في الحليب الكامل بين 95 و 120 م ويحصل

اللون البني بدرجة 25-150م والتغير في لون الحليب عند التسخين مبني على اساس التخر بين النوعين من التعقيم وهناك تفسيرين هما:

أ. تغير اللون: لون الحليب في الحالة غير المسخنه ويختلف مع العديد من العوامل مثل محتوى الدهن، محتوى البروتين، محتوى الكاروتين، حليب مجنس وحليب غير مجنس ودرجة الحرارة وقياس العينه.

ب. ابيضاض الحليب: عند تسخين الحليب يصبح ذو لون ابيض بسبب زيادة انعكاس الضوء وسبب اللون الابيض هو دنثرة بروتينات الشرش وهو ما يسبب زيادة حجم حبيبات الكيزين فالتعقيم بطريقة UHT يسبب اللون الابيض بينما التعقيم في عبوات يسبب اللون الابيض والبني معا ويعد اللون من الصفات الاساسية والرئيسية للحليب ويعتمد لون الحليب ومظهر الحليب على حجم حبيبات الدهن وتوزيع بروتينات الحليب والتفاعلات البنية والبياض في لون الحليب بسبب زيادة حجم حبيبات الكيزين الذي له علاقة مع دنثرة البروتين وخاصة بروتين الشرش وتكوين معقد ومع زيادة درجة المعاملة الحرارية يحدث اللون البني في الحليب كنتيجة لتفاعلات ميلارد مما يحصل تغير في اللون ويعتمد اللون البني على تلك التفاعلات ونوعها ونواتجها حيث يحدث الابيضاض فقط خلال عملية تصنيع الحليب بطريقة UHT وتحدث تفاعلات ميلارد في الحليب كنتيجة تفاعلات التكتيف بين مجموعة الالديهايد الحرة في السكر المختزل ومجموعة الامين الحرة للحامض الاميني فالمركبات الوسطية الناتجة خلال تفاعلات ميلارد مسؤولة عن اللون البني ومن هذه المركبات هي 5-هيدروكسي مثيل فرفورال المتكون خلال عمليات التصنيع وتتراوح من 2,02-19,34 ميكرومول لتر اعتمادا على درجة الحرارة والوقت ويمكن حدوث اللون البني خلال خزن حليب UHT بدرجة 30م.

6. التغير في الاس الهيدروجيني: يحدث انخفاض في الاس الهيدروجيني خلال صناعة الحليب المركز المعقم او المبخر لان درجة الحرارة العالية المطبقة خلال التسخين الاولي والتعقيم بالاضافة الى التركيز تسبب تحويل في توزيع الملح لان ترسيب فوسفات الكالسيوم الاولية والثانوية بشكل فوسفات رباعية مع تحرير ايون الهيدروجين، حيث تتحلل الفوسفات العضوية المرتبطة مع الكيزين وتترسب بشكل فوسفات الكالسيوم  $Ca_3(PO_4)_2$  مع تحرير ايون الهيدروجين وهذه التفاعلات تعزى الى 20، 30% من انخفاض الاس الهيدروجيني على التوالي.



7. التغيرات في اللزوجة: لزوجة الحليب المركز عامل مهم له علاقة مع البروتينات وهي الأكثر تأثيراً على اللزوجة، فالتسخين الأولي، التركيز، التجنيس والتعقيم يزيد من اللزوجة وتحصل تغيرات في اللزوجة خلال الخزن وتكون القيمة منخفضة في الحليب المعقم بطريقة UHT عندما يكون التركيز 26% مواد صلبة كلية حيث ترتفع إلى 175 سنتي بويز عند الخزن على درجة حرارة الغرفة بعد ثلاثة أشهر من التسخين الأولي للحليب بدرجة حرارة منخفضة مع طول فترة حجز ناتجة عن انخفاض اللزوجة وارتفاعها ببطء خلال الخزن.
8. تغير السلفاهيدريل: يقدر السلفاهيدريل الحر في الحليب المسخن وهناك علاقة موجبة بين وقت ودرجة حرارة الحليب المسخن وتكوين السلفاهيدريل الحر حيث توجد مجاميع السلفاهيدريل في بروتينات الشرش المدنترة حيث تقاس بطول موجي 340 نانوميتر والذي تعتبر كدليل للمعاملات الحرارية.
9. تقدير مركبات الكبريت: تنتج مركبات الكبريت بسبب دنتره بروتينات الشرش المرتبطة مع الطعم المغلي للحليب حيث يوجد في الحليب المسخن بدرجة حرارة عالية أو معقم بطريقة UHT أو إنتاج مركب مثيل سلفايد  $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$  أو مثيل ثنائي سلفايد  $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$  وتختلف مركبات الكبريت في الحليب المعقم سواء كانت مباشرة أو غير مباشرة، التسخين المباشر يسبب أقل دنتره للبروتينات الذائبة من المسخن بطريقة غير مباشرة ومن مركبات الكبريت الأخرى هي ميثان ايثايول methane ethiol وكربونيل السلفايد COS وكربون سلفايد  $\text{CS}_2$ .
10. دليل نتروجين بروتين الشرش: يمكن تصنيف الحليب الفرز المجفف إلى حليب فرز مجفف مرتفع النتروجين 1,5 ملغم ومتوسط 1,5-5,9 ملغم ومنخفض إلى أكثر من 6 ملغم نتروجين بروتينات الشرش غير مدنتراغم من الحليب الفرز المجفف حيث يتم ذوبان 1 غم حليب فرز مجفف في الماء ثم ترسيب الكيزين وبروتينات الشرش المدنترة مع كلوريد الصوديوم ثم فصلها بالترشيح ثم يضاف الحامض إلى الراشح ثم تقاس العكارة الناتجة عن التخثر للبروتينات بواسطة جهاز الطيف ثم تقرأ النسبة المئوية transmittance وتحويله إلى كمية بروتينات الشرش من خلال منحنى قياسي أو إجراء اختبار التعكير لتقدير كفاءة التعقيم في الحليب المعقم حيث يسخن الحليب إلى درجة حرارة التعقيم 104-110 م لمدة 20-40 دقيقة حيث تحصل دنتره الألبيومين حيث يتم الاختبار بإضافة كمية كافية من كبريتات الأمونيوم لترسيب الكيزين ثم ترشيح الخليط للحليب وكبريتات الأمونيوم ثم تسخين الراشح إذا كان الحليب لم يسخن إلى 100 م على الأقل، فإن الألبيومين يبقى في المحلول حيث

تقاس العكارة وتكون درجة حرارة دنتره بعض البروتينات كما يلي البيومين المصل 66-68 م، الفا لاكتالبيومين 72-73 م، بيتا لاكتالبيومين 70-75 م، كيزين 160-200 م، لايبينز 70-74 م، فوسفاتيز قلوي 66-70 م وفوسفاتيز حامضي 90-100 م وزانئين او كسيديز 76 - 80 م.

11. التغيرات في تركيب حبيبة الكيزين: هناك زيادة في حجم حبيبات الكيزين في الحليب بعد المعاملة الحرارية الأكثر قساوة من البسترة، الزيادة في حجم حبيبة الكيزين له علاقة مع اما دنتره بروتينات الشرش وارتباطها مع حبيبات الكيزين او التحويل في حالة فوسفات الكالسيوم حيث يزداد حجم الحبيبات مع قساوة المعاملة الحرارية ووقت عمليات التصنيع ودرجة حرارة التصنيع الذي تسبب الزيادة في حجم الحبيبات ويتأثر الحجم بواسطة الاس الهيدروجيني فالزيادة في حجم الحبيبات خلال التسخين يصاحبها زيادو كبيرة في عدد الجزيئات الصغيرة جدا.

12. قحتر الحليب بالمنفحة: تسخين الحليب قبل التنفيح يجعلهم من الصعب قحتره بالمنفحة لأنه عند تسخين الحليب الى درجة حرارة تسبب دنتره بيتا -لاكتوكلوبيولين وهناك العديد من الاسباب لفقد قابلية القحتر، فإن دنتره بيتا -لاكتوكلوبيولين وتداخله مع كابا - كيزين مما تجعل كابا - كيزين اقل حساسية الى عمل الرنين ونتيجة الدنتره لا يستطيع الرنين العمل على كابا - كيزين لان بيتا لاكتوكلوبيولين المحدثه ترتبط مع كابا كيزين مما يعيق عما انزغ الرنين كما ان التسخين يسبب تغيرات في التركيب البنائي لحبيبات الكيزين مما تفقد قابليتها للقحتر او يسبب تغيرات في توزيع فوسفات الكالسيوم في الحبيبات.

### البروتينات والببتيدات الفعالة حيويًا

يحتوي الحليب العديد من البروتينات والببتيدات الفعالة حيويًا الذي تتضمن الانزيمات الطبيعية والبروتينات المرتبطة بالفيتامينات والبروتينات المرتبطة بالمعادن والكلوبيولينات المناعية وعوامل النمو المختلفة والهرمونات الببتيدية والعديد من تلك البروتينات الذي لها تطبيقات ومن الانزيمات المهمة تجارياً هي اللاكتوبيروكسيداز واللاكتوفيرينات والكلوبيولينات المناعية وكل بروتينات الحليب الاساسية الذي تحتوي تسلسلات الذي عندما تتحرر عند تحليل البروتين تسلك نشاط حيوي وهي تتولد خلال العمليات الهضمية في الجسم وخلال التخمر المستعمل في صناعة الالبان المتخمرة وهي ناتجة عن الكيزين وبروتينات الشرش، غير فعالة في البروتينات الطبيعية الا انها تصبح فعالة

بعد تحريرها من تلك البروتينات والذي تحتوي من 3- 64 حامضي اميني وهي تقاوم التحلل المائي في القناة الهضمية ومقتص في القناة الهضمية ولها تأثيرات فسيولوجية ولها تأثير حراري بعد دخولها الدورة الدموية فأن lactophorins , casomorphins مشتقة من بروتينات الحليب وهي ذات نشاط opioid agnoists بينما تعمل lactoferroxins , casoxins بشكل opioid antagonists حيث ان opioid وهي صفات مشابه لعمل الاسبرين بينما casokinins , antihypertensive تخفض من ضغط الدم اما casoplatelins فهي antithrombotic الذي تقلل من تخثر الدم والببتيدات المناعية مثل immunostimulants الذي تزيد الصفات المناعية phosphopeptides الذي تحمل المعادن الببتيدات الفوسفاتية الكيزينية تساعد في التوفر الحيوي للكالسيوم والفسفور والمنغنيز الضرورية لصحة العظام وهي لها دور في افراز enterohormones وزيادة المناعة ودور الببتيدات الكيزينية في تنظيم ضغط الدم وتحويل angiotensin-I الى angiotensin-II الذي تثبط بواسطة بعض محلات الكيزين وبروتينات الشرش حيث ان angiotensin-II ترفع ضغط الدم بسبب تضيق الاوعية الدموية ومن العوامل او البروتينات او الببتيدات الفعاله حيويًا ا موجودة بكميات قليلة في الحليب هي:

1. اللاكتوبيروكسيداز Lactoperoxidase: انزيم متخصص موجود بتركيز مرتفع في حليب الابقار وبتتركيز منخفض في حليب الانسان وهو مهما من الناحية الحيوية لانه يملك نشاط مضاد للبكتريا بوجود  $H_2O_2$  والثايوسيانات  $SCN^-$  والسيانيد الفعال هو هايبيوثايوسيانات  $OSCN^-$  ولا يحتوي الحليب على بيروكسيد الهيدروجين طبيعيا الذي يجب ان يضاف اليه او ينتج بفعل انزيم الكلوكوز اوكسيداز او زانثين اوكسيداز وهو اساسي لدعم الثايوسيانات الطبيعية وهو مهما تجاريا للاسباب التالية:

أ. نشاط الانزيمات الطبيعية للبسترة الباردة للحليب او حماية الغدة اللبنية ضد الاصابة بمرض التهاب الضرع.

ب. اضافة انزيم معزول الى الحليب لحماية الرضع من الالتهابات المعوية enteritis وخاصة عند استعمال المضادات الحيوية في الحلف الحيواني غير مسموح. يكون الانزيم ذو شحنة موجبة في اس هيدروجيني متعادل ويمكن عزله من الحليب او الشرش بواسطة الكروماتوكرافيا الايوني الذي يستعمل للاغراض الصناعية ويحفز تحليل بيروكسيد الهيدروجين بوجود المركبات المؤكسدة او الواهة للهيدروجين

وهو يرتبط مع الالبومين أو مكونات بروتينات الشرش ويكون 1% من بروتين المصل الكلي الذي له علاقة مع الأكسدة والاختزال وهو ثابت بالحرارة ويستعمل كدليل للمعامله الحرارية للحليب ويملك مجموعة عضوية الذي تسبب تغيرات تأكسدية ومثبط غير متخصص في الحليب ومكون من ثلاث مكونات هي  $lactoperoxidase SCN, H_2O_2$  وهو نظام غير فعال عند غياب أي من المكونات الثلاثة وهو انزيم تخليق داخل الغدد اللبنية ويوجد في حليب الأبقار بتركيز مرتفع يصل الى 30 ملغم/مل، وهو مضاد للبكتريا وخاصة المرضية منها مثل بكتريا القولون حيث يحصل تلف غشاء الخلية الداخلي مما تفقد المكونات الغذائية مما يسبب ذلك تحلل الخلية وموتها، ثابت الحرارة وتحطيمه يستعمل كدليل لكفاءة عملية البسترة الخاطفة وكذلك البسترة بطريقة UHT وله أهمية تكنولوجية للأسباب التالية:

- أ. ممكن ان يكون دليل لالتهاب الضرع مع ان مستواه في الحليب يزداد عند الإصابة بمرض التهاب الضرع وله علاقة مع الخلايا الجسدية.
- ب. يسبب الانزيم أكسدة لا انزيمية للبيدات غير المشبعة وهو يعمل من خلال مجموعة الهيم والانزيم المحدث حراريا أكثر نشاط من الانزيم الطبيعي.
- ج. يحتوي الحليب على مواد قاتله للبكتريا يطلق عليها lactinins أحدهما هو الانزيم الذي يحتاج بيروكسيد الهيدروجين والثايوسيانات الذي تثبط نشاط البكتريا، حيث ان الانزيم والثايوسيانات تفتج في الكرش بواسطة تحلل انزيمي لمركب Thioglycosides من نبات Brassica ويحدث طبيعيا في الحليب الا ان بيروكسيد الهيدروجين لا يمكن وجودة طبيعيا في الحليب، بل تتولد نتيجة العمليات الايضية بواسطة البكتريا السالبة الشحنة للكاتاليز او من خلال عمل كلوكوز او أكسيديز على الكلوكوز او المضاف الى الحليب ويملك النظام فعالية قاتله للبكتريا في البسترة الباردة للحليب ويمكن انتاج بيروكسيد الهيدروجين بفعل انزيم الزانثين او أكسيديز.

2. اللاكتوترانزفيرين Lactotransferrin: الترانزوفيرينات Transferrins هي مجموعة من البروتينات المرتبطة بالحديد وهي تشمل Serotransferrin الموجود في بلازما الدم والحليب والحيا من، ovotransferrin او ما يطلق عليه conalbumin الموجود في avian، بياض البيض ثم lactotransferrin

الموجود في الحليب والعصير البنكرياسي والدموع ويحتوي لبأ وحليب الانسان من 6-8 ملغم/مل ومن 2-4 ملغم/مل من اللاكتوترانزفيرين على التوالي وهو يمثل 20% من البروتين الكلي في حليب الانسان ويقل خلال مرحلة الحلب ويزداد قليلا في حليب الابقار ويرتبط اللاكتوترانزفيرين مع الحديد بقوة وللبروتين دور مهم هو امتصاص الحديد وحمايته من الامراض المعوية ويسبب ارتفاع محتواه في حليب الانسان مقارنة الى حليب الابقار ومن الضروري دعم حليب الابقار ويزداد تركيزه خلال الاصابة بمرض التهاب الضرع والذي يلعب دور الحماية في الغدة اللبنية وهو يمنع نمو البكتيريا من خلال ارتباطه مع الحديد الحر مما يجعله غير متوفر للبكتيريا مما يوقف نموه وهو ببتيدي متعدد موجود في اللبأ وحليب الابقار والانسان وهو يملك الفة ارتباط مع ايونات الحديد او يرتبط مع اثنين من ذرات او ايونات الحديد لكل جزيئة وهو يحدد نمو بكتيريا *Bacillus subtilis*, *E.coli* ويملك اكثر نشاط مثبط للبكتيريا عندما يتم نزع الحديد منه.

3. **الكلوبيولينات المناعية Immunoglobulins:** الاطفال الرضع لا يمتصون الكلوبيولينات المناعية من الامعاء وهي تلعب دوراً دفاعياً مهماً في تقليل حدوث الالتهابات المعوية وهي اجسام مضادة تجاه مضادات الجينات وغالبا ما تكون البكتيريا موجودة في الحليب والذي تنتج في الضرع مثل IgA او تنتقل الى الحليب من الدورة الدموية ثم IgG واهميتها حماية ووقاية الرضع للاجسام المضادة مما تقلل من حدوث الاصابة بامراض الضرع من خلال مقاومة السموم الناتجة خلال المرض، توجد في الحليب والقناة الهضمية وهي تعطي حماية ضد البكتيريا المرضية بواسطة ارتباطها الى مواقع مضادات الجينات وهي تحمي الاطفال الرضع من الاصابات المعوية بواسطة البكتيريا المرضية وخاصة بكتيريا القولون المسببة للالتهاب.

4. **البروتينات المرتبطة بالفيتامينات:** يحتوي الحليب بروتينات مرتبطة بالفيتامين مثل B<sub>2</sub>, D, A, B<sub>12</sub> وحامض الفوليك وبعض هذه البروتينات تحسن من امتصاص تلك الفيتامينات بواسطة حمايتها ونقلها الى البروتينات المستقبلة في الامعاء او تلك نشاط مضاد للبكتيريا بواسطة جعل الفيتامينات اللازمة بواسطة البكتيريا المعوية غير متوفرة ونشاط تلك البروتينات يقل او يتحطم بواسطة المعاملات الحرارية وهي تساعد في زيادة التوفر الحيوي من الحليب وبروتينات غلاف حبيبة الدهن المسماة butyrophilin وهي جزء من النظام المناعي.

5. **عوامل النمو Growth factors:** هي مجموعة من الببتيدات شبه هرمونية الذي تلعب دورا مركزيا في تنظيم وتنظيم انواع الخلايا الذي تعمل خلال المستقبلات

الغشائية الخلوية ويحتوي الحليب واللبن من الاجناس المختلفة العديد من عوامل النمو الذي تتضمن عوامل النمو شبيه الانسولين مثل  $IGF_1, IGF_2$  أو عوامل النمو الناقله مثل  $1G\alpha_2, 1G\alpha_1, TGF\beta$  أو عوامل النمو المشتقة من الضرع مثل  $MDGF-II, MDGF-1$  وعوامل نمو الخلية الليفية Fibroblast وعوامل النمو المشتقة من اللويحة platelet مثل  $PDGF, bombasin$  ومصدرها الببتيدات المتعددة وهي بلازما الدم أو الغدة اللبنية أو كليهما والاهمية الحيوية للأنشطة المحفزة للنمو في اللبن والحليب غير واضحة لحد الان، هذه العوامل في الحليب لها القابلية لتحفيز التكاثر الخلوي بسبب تأثير النمو على الأنسجة اللبنية وتحفيز نمو الخلايا في الامعاء أو مقتص بشكل فعال حيويًا ويمكن الحصول عليها بشكل مركز من الشرش ويمكن استخدامها في التطبيقات الغذائية وتستخدم في زراعة الأنسجة وان عوامل النمو المشتقة من الشرش لها تطبيقات تقنية حيوية وصيدلانية لانتاج اللقاحات vaccines، الهرمونات والعقاقير الطبية والمضادات الحيوية وانتاج الأنسجة وخاصة لمعالجة الحروق والقرحة ومزق الأنسجة lacerations.

6. عوامل بيفيدس Bifidus: انواع خاصة من عوامل النمو الذي تحفز نمو بكتريا bifidobacteria فاطفال الرضاعة الطبيعية أكثر مقاومة الى الالتهابات المعوية المعوية gastroenteritis من اطفال الرضاعة الصناعية وهي ظاهرة متعددة العوامل تتضمن تركيب الحليب، العديد من الانظمة المضادة للبكتريا وخاصة Ig، اللايزوزيم، اللاكتوترانزفيرين، البروتينات المرتبطة بالفيتامين، اللاكتوبيروكسيديزات والانخفاض في الاس الهيدروجيمي للامعاء ومعدل الاس الهيدروجيني في فضلات اطفال الرضاعة الطبيعية هو 5,1 بينما الرضاعة الصناعية 6,4 وانخفاض الاس الهيدروجيني يساوي انخفاض سعة التنظيم جزئيا في حليب الانسان مقارنة الى حليب الابقار بسبب المحتوى المنخفض للبروتينات والفوسفات او بسبب الفروقات في البكتريا المعوية في اطفال الرضاعة الطبيعية والصناعية وتشكل بكتريا بيفيدس حوالي 99% من بكتريا الفضلات في اطفال الرضاعة الطبيعية وهذه البكتريا قتل نسبة عالية من بكتريا اطفال الرضاعة الصناعية الا ان العديد من البكتريا Clostridium Bacteroides والقولون الذي تحدث باعداد كبيرة، الاجناس الشائعة من بكتريا بيفيدس في اطفال الرضاعة الطبيعية هي B. bifidum مع اعداد قليلة من B. longam وبكتريا الفضلات في اطفال الرضاعة الصناعية الأكثر شيوعا هي B. longam مع اعداد قليلة من B. bifidum, B. infantis, B. adolescentis, B. breve وجود B. bifidum في فضلات اطفال الرضاعة الصناعية بسبب وجود العوامل

المحفزة في حليب الانسان ومن العوامل المحفزة هي السكريات الحاوية N-acetyl glucosamine الذي يشار لها عامل بيفيدس 1-bifidus factor الموجود في مستويات عالية في حليب ولبأ الانسان ولبأ الابقار الا انها توجد بتركيز منخفض جدا في حليب الابقار والاغنام والماعز، حليب الانسان يحتوي العديد من العوامل المحفزة لبكتريا بيفيدس الذي هي البروتينات الكربوهيدراتية الذي يشار لها Bifidus factor-II، اجناس بكتريا بيفيدس تحفز بواسطة اللاكتيولوز lactulose وهي مشتقات سكر اللاكتوز الذي له علاقة مع Bifidus factor-I,II، الحليب يحافظ على ادامة وفو الرضيع ويساعد في عملية النمو المثالية وتعتبر بكتريا بيفيدس من البكتريا الرئيسية الموجودة في حليب الام بسبب المركبات الحيوية المسماة عامل بيفيدس حيث يوجد العامل في حليب الام بتركيز 40-50 مرة اكثر من حليب اللبائن الاخرى وعامل بيفيدس مركب كيميائي يجعل فو بكتريا *B.bifidum* وهي تشمل السكريات المتعددة قصيرة السلسلة oligosaccharides والبروتينات السكرية ومحللات البروتين protein hydrolysate وبعض الاحماض الدهنية الحاوية نتروجين والسكر او مشتقاته، فأن بعض السكريات مثل اللاكتوز الذي عندما يدعم مع  $\alpha$ -ketoglutaric acid او حامض السكسينيك او الاوكزاليك او حامض الخليك او حامض البيروفيك او حامض الاسبارتيك او الثيامين بيروفسفيت الذي يملك عوامل مثبطة للبكتريا *B.bifidus* والذي تتكون من N-acetyl glucosamine N-carboethoxyamine ومشتقاته وخاصة  $\beta$ -ethyl-N-acetyl-D-glucosamine، فأن التمايز للمركب N-acetyl glucosamine اكثر من N-acetyl galactosamine واكثر من N-acetyl mannose acetyl mannose وهذه السكريات تحتاج الى عوامل فو اضافية موجودة في حليب الام. الاحماض الدهنية غير المشبعة مثل اللينوليك والاوليك و vaccenic acid والمركبات الذي لها علاقة بها تحفز النمو ونشاط البكتريا الذي تزداد بعد الهضم البنكرياسي للحليب الكامل وتعمل بكتريا بيفيدس على تثبيط بكتريا القولون و *Candida albicans* واختفائها من امعاء الاطفال تجعلهم اكثر حساسية للالتهابات المعوية ودور بكتريا بيفيدس هو تخليق فيتامينات B المركبة لان وجود بكتريا بيفيدس في القناة المعوية للاطفال يؤدي الى التخليق الحيوي لبعض لفيتامينات B المركبة المهمة لنمو الاطفال وكذلك امتصاص المعادن الشبه الحامضية في الامعاء مناسبة لامتصاص الكالسيوم والمعادن الاخرى مثل الحديد والفسفور ويحصل امتصاص 83,2% من الحديد و 91,2% من الكالسيوم عند تناول اغذية حاوية على

بكتريا بيفيدس وكذلك مقاومة الالتهابات الذي تنتجها بعض المضادات الحيوية الذي تثبط نمو البكتريا المرضية مثل بكتريا القولون و shigella وملك بكتريا بيفيدس، صفات مضادة للبكتريا تجاه البكتريا المرضية مثل بكتريا القولون وشيكلا والسالمونيلا كما تنتج مضادات حيوية ملك تأثير مثبط قوي تجاه السالمونيلا والشيكللا وكذلك ازالة السموم في مرض الكبد المزمن وان وجود بكتريا بيفيدس يسبب ازالة السموم في مرض الكبد المزمن.

7. محلات بروتين الحليب: هناك العديد من الطرق لانتاج وتقييم محلات بروتين الحليب الذي يستفاد منها للتطبيقات الخاصة للاغراض الصيدلانية والعلاجية واغذية الاطفال، فإن هناك العديد من الببتيدات ذات صفات متخصصة لتحضير محلات البروتين ومن محلات البروتين هي:

أ. الببتيدات الكبيرة macropeptides من كابا - كيزين: وهي ببتيدات تحتل الطرف الكربوكسيلي من كابا كيزين أي الاحماض الامينية من 106 - 169 الذي تتحرر بواسطة المنفحة خلال صناعة الجبن او كيزين المنفحة حيث تتحرر الكلايكوماكروببتيدات الى الشرش الذي يحتوي 1,2-1,5 غم \ لتر، الببتيدات خالية من Cys, Try, Tyr, Phe وغياب تلك الاحماض الامينية يجعل الببتيدات الكبيرة مناسبة للتغذية المرضى الذين يعانون من وجود الفينيل كيتون في الادار phenylketonuria.

ب. الببتيدات الفسفورية phosphopeptides: الفوسفوببتيدات المحضرة من محلات الكيزين تحفز امتصاص الكالسيوم في الامعاء ، بعض الببتيدات تقاوم تحلل البروتين بسبب ارتفاع كثافة الشحنات السالبة الذي يكشف عنها في الامعاء الدقيقة الذي يمر الى القناة المعوية من خلال جدار الامعاء لانها ترتبط مع الحديد ويستفاد من معقدات الحديد - الفوسفولبتيدات الكيزين لدعم الحديد الغذائي وتأثيرها على المتوفر الحيوي للحديد.

ج. كيزينو مورفينات caseinomorphins: العديد من الببتيدات مع نشاط opioid الذي يتم عزلها من الهضم الانزيمي لبروتينات الحليب 117 ويمكن الحصول عليها من الهضم الانزيمي للكيزين كحوائل ببتيدية تحتوي من 4-7 احماض امينية رئيسية هي H-Tyr-Pro-Phe-Pro- ومن صفر - 3 احماض امينية اضافية هي Gly,Pro,Ile من تسلسلات من 60-63 من بيتا - كيزين واطسماة caseinomorphins(B-CM) من 4-7 و B-CM-5 الذي تكون اكثر فعالية





466

ط. الببتيدات المضاد للبكتريا: يحصل عليها بواسطة تحليل اللاكتوترانزفيرين بواسطة الببسين وبعض البروتينيزات الحامضية لانتاج ببتيدات منخفضة الوزن الجزيئي الذي يكون أكثر من 8 مرات أكثر فعالية من اللاكتوترانزفيرين نفسه.

### تخليق وافراز بروتينات الحليب

اصل الحليب هي الغدة اللبنية لذلك فهو يخلق في الغدة اللبنية حيث تمت دراسة افراز وتخليق البروتينات من قبل العديد من الباحثين ويشكل الكيزين وبيتا لاكتوكلوبيولين 90% من نروجين الحليب وهي لا تتماثل كيميائيا مع بروتينات الدم وهناك امكانية وجود علاقة بين بروتينات الدم والحليب بسبب بعض الحقائق الاساسية الذي لها علاقة مع الحالة الكيميائية في الدم والحليب وعلى هذا الاساس يمكن تقسيمها الى:

1. تركيز بروتينات الحليب في الحليب اقل من تركيز بروتينات الدم في الدم.
2. حوالي 400 حجم من بلازما الدم تمر خلال الغدة اللبنية للابقار لكل حجم واحد من الحليب المفروز الذي تظهر بأن تركيز المولدات في مصل الدم يجب ان يكون على الاقل حوالي ربع تركيزه في الحليب.
3. تركيز كل حامض اميني في بروتينات البلازما حوالي 1000 مرة من الكمية اللازمة.
4. تركيز الببتيدات في بلازما الدم اقل من ذلك اللازم لتجهيز 10% من كل حامض اميني في الكيزين وبيتا لاكتوكلوبيولين.
5. تخليق بروتينات الحليب من بروتينات الدم ناتج عن زيادة كبيرة جدا في انقلاب بروتينات البلازما وجد بأن بروتينات الحليب تتكون من بروتينات البلازما وهي تتكون في الغدة اللبنية من الاحماض الامينية الحرة في بلازما الدم.

مصدر الاحماض الامينية: تحصل المجترات وغير المجترات على الاحماض الامينية لتخليق بروتينات الحليب من بلازما الدم الا ان بعضها يحصل لها تحويل داخلي ويمكن تقسيم الاحماض الامينية الى مجموعتين هما:

- أ. الاحماض الامينية الذي يحصل عليها من الدم لتجهيز متطلبات تخليق البروتينات والذي قائل الاحماض الامينية الاساسية.

ب. الاحماض الامينية الذي يتم تناولها بكميات غير كافية وهي الاحماض الامينية غير لاساسية ومن المولدات الرئيسية للبروتينات المتخصصة للحليب مثل بيتا - كلوبيولين والفا لاكتالبليومين هي:

1. المجموعة الاولى من الاحماض الامينية هي Try, His, Tyr, Phe, Met.
2. المجموعة الثانية من الاحماض الامينية هي Thr, Arg, Lys, Ile, Leu, Val.
3. المجموعة الثالثة من الاحماض الامينية هي  $\frac{1}{2}$  Cys, Cys, Ser, Ala, Gly, Glu, Asp, Pro.

**نقل الاحماض الامينية:** يتم نقل الاحماض الامينية الى الخلايا الافرازية في الغده اللبنية حيث تتركب الاغشية الخلوية من الليبدات والاحماض الامينية الذي تكون محبة للماء الذي لا تدخل بواسطة الانتشار والذي يتم نقلها بواسطة أنظمة ناقلة خاصة، الطبيعة المحبة للماء للاحماض الامينية تقترح بأن اختراقها للاغشية القاعدية المحبة للدهن من الخلايا الافرازية الذي تتأثر بواسطة عمليات اخرى عدا الانتشار البسيط والاحماض الامينية المتعادلة مثل الانين، ليوسين، سيرين، سستائين الذي تدخل الخلايا عن طريق الصوديوم.

**تخليق بروتينات الحليب:** يحدث تخليق بروتينات الحليب الرئيسية في الغدد اللبنية ماعدا البيومين المصل وبعض الكلوبيولينات المناعية الذي تنقل من الدم وتحدث بلمرة الاحماض الامينية على الرايبوسومات المثبتة على الشبكة الاندوبلازمية الخشنة في الخلايا الافرازية ويحدث تخليق البروتينات في الرايبوسومات على الشبكة الاندوبلازمية الخشنة حيث تحتوي الشبكة الاندوبلازمية الخشنة على tRNA وهناك رنا ناقل لكل حامض اميني الذي تكون معه معقد اسيلي.



هناك انزيم متخصص من amino acyl - tRNA synthetase لكل حامض اميني وهذه الانزيمات تملك موقعين ارتباط متخصصا احدهما للحامض الاميني والثاني لرنا الناقل tRNA، المخطط التفصيلي الاولي لتسلسل الاحماض الامينية للبروتينات يحتوي DNA في نوية الخلية حيث يتم نقل المعلومات اللازمة في النوية الى RNA والذي توجد منها ثلاث اشكال هي رنا المرسل messenger RNA, mRNA، رنا الناقل transfer RNA, tRNA، رنا الرايبوسومي ribosomal RNA, rRNA وهي

تنتقل الى الساييتوبلازم وكل منها يلعب دور معين في تخليق البروتين ويحدث تخليق البروتين في الرايبوسومات الشبكة الاندوبلازمية الخشنة الذي تحتوي رنا رايبوسومي وناك رنا ناقل معين لكل حامض اكميني والذي يكون مع البروتين معقد اسيلي.



amino acyl-tRNA synthetase

وهناك انزيم معين من amino acyl –tRNA synthetase لكل حامض اميني وهذه الانزيمات تملك اثنان من مواقع الارتباط احدهما للحامض الاميني والاخر لرنا الناقل وتخصص tRNA يقدر بواسطة تسلسل الشفرة الوراثية anticodon الذي يرتبط بواسطة اواصر هيدروجينية مع الشفرة لرنا المراسل mRNA ويحدث التداخل بين tRNA والحامض الاميني في الساييتوبلازم الا ان التفاعلات المتبقية في تخليق البروتين تحدث في الرايبوسومات الذي تكون تراكيب بنائية معقدة من رنا الرايبوسومي rRNA والعديد من البروتينات منها الانزيمات والمنشطات وعوامل السيطرة وتلك الرايبوسومات في الخلايا الحيوانية قطر 22 نانومتر ومعامل ترسيب 80S والذي تتألف من اثنان من الوحدات الفرعية الاساسية هي 40S,60S، فان الرنا الرسول الذي يمر خلال قناة بين الوحدات الفرعية 40S,60S بينما يكون رنا الرسول محمي من تأثير انزيم الرايبونيوكليز حيث ان رنا الرسول يحمل المعلومات عن تسلسل الاحماض الامينية ويحمل رنا الرسول المعلومات عن تسلسل الاحماض الامينية ويحصل تخليق الشفرة الصحيحة لرنا الرسول بسبب مشتق الحامض الاميني هو N-formyl methionine الذي يرتبط الى شفرة معينه ويكون كرف نتروجيني للبروتين والذي يتحلل لانتاج ببتيدات محبة للدهن.



حيث يرتبط tRNA-acyl-amino acid الى رنا الرسول خارج الرايبوسوم بواسطة ارتباطه الى الشفرة المقابلة وهناك توفر مدى واسع من tRNA-amino acid في البيئة الا ان فقط رنا الناقل يرتبط مع مضاد الشفرة ويحتاج الارتباط الى GTP وعدد من العوامل البروتينية الساييتوبلازمية متخصصة ففي الرايبوسوم فان مجموعة الامين من

الحامض الاميني الجديد تتفاعل من خلال استبدال نيوكلوفايلي مع كربون الكربونيل للطرف الكربوني من الببتيد الموجود وفي عملية فإن الببتيد ينتقل الى رنا المرتبط الجديد مما يحرر رنا ناقل ويحفز التكثيف بواسطة peptidyltransferase الذي هو جزء من الوحدة الفرعية الرايبوسومية، والدورة القادمة فإن acyl-amino acid-tRNA الجديد يرتبط الى رنا الرسول ويهاجم الرايبوسوم رنا الرسول وتحصل استطالة الببتيد المتعدد ويعمل عامل تحرير البروتين على تحفيز تحلل الرابطة بين رنا الناقل والبروتين المتكون الجديد وتخليق بروتينات الحليب في الانسجة اللبنية لغدد اللبنية حيث يطرأ عليها الغدد اللبنية عمليات مثيل بعد الولادة وبسبب تطورات كيميائية حيوية ناتجة عن تركيب مكونات الحليب الرئيسية حيث تحفز تلك العمليات لتركيب مكونات الحليب خلال عملية الحلب حيث تتولد بروتينات الحليب الرئيسية من بروتينات الدم لان الدم لا يكون مولد لمعظم بروتينات الحليب حيث تخلق البروتينات في الغدد اللبنية بواسطة تكوين شريط من الاحماض الامينية من الدم حيث تخلق بروتينات الحليب في الخلايا للاغشية الافرازية اللبنية ثم افرازها الى القنوات في الغدد اللبنية تحت تأثير عوامل هرمونية وهناك هرمونات تتضمن الاستروجين، البروجسترون والانسولين الذي تحفز انقسام الخلايا بينما البرولاكتين يكون اساسي في ادامة الوظيفية للاجهزة الخلوية لافراز الحليب حيث ان تخليق الحليب في الخلايا الافرازية يكون تحت تأثير السيطرة الوراثية فالاشكال الوراثية لبروتينات الحليب المختلفة ناتجة عن دوران وراثي حيث تختلف الاحماض الامينية بين شكلين وراثيين للبروتين مما تعطي تغيرات في الصفات لتلك البروتينات فالانسجة الافرازية لغدد الحليب مترسبة في lobules وكل منها يحتوي عنقيد من الخويصلات alveoli وكل واحدة منها يحتوي طبقات منفردة من الخلايا الافرازية تحيطها lumen مركزية الذي لها يحقن الحليب وهذه الطبقة من الخلايا تعرف بالحاملات او الناقلات اللبنية فالوصف الكامل للعملية يتضمن الاعتبارات التالية:

**مولدات بروتينات الحليب:** الاحماض الامينية الحرة من بلازما الدم هي المولدات الرئيسية للبروتينات في الحليب حيث يحصل امتصاص الاحماض الامينية للبلازما بواسطة الانسجة اللبنية ثم يحصل تجمع في بروتينات الحليب ثم امتصاصها بواسطة الغدد اللبنية وبعض الاحماض الامينية الاساسية مثل ميثيونين، فنيل الانين توجد بكميات كافية لكي تفرز في الحليب بينما البعض الاخر يدعى بواسطة الخلايا اللبنية ثم تحويلها من حامض اميني الى آخر أو تخليقها من حامض الستريك حيث ان البروتينات الرئيسية مثل الكيزينات، بيتا لاكتوكلوبيولين، الفا لاكتالبيومين تخلق في الرايبوسومات في المعدة الثانية بواسطة الية

خاصة لتخليق البروتين حيث ان تقدير تسلسل الاحماض الامينية في البروتينات يقع في الجينات DNA والنويات الخلوية لأن الجين يعمل كنسجة اساسية لتخليق البروتينات تعرف الناقل او المسجل للانواع المختلفة من جزيئات RNA مثل المرسل mRNA الناقل tRNA والرايبوسومات rRNA كل واحد منها يلعب دوراً مهماً في توجيه والسيطرة على تركيب البروتين فالضرع لا يستطيع امتصاص الارجنين الزائد ويعتبر الكلايسين مولد للسيرين في بعض الانسجة ويعتبر الكلوكوز من المولدات لنسبة كبيرة من الكربون في السيرين والانين وكذلك يعزى الى الكلوتامين والاسبارجين والاميدات الاخرى فان ضرع البقرة له القدرة على تخليق كل الاحماض الامينية غير الاساسية وان سرعة تركيب بيتا لاكتوكلوبيولين وبيتا كيزين تعتمد على تركيب الاحماض الامينية في الوسط، حيث تتركب البروتينات بواسطة سومات متعددة لتكوين معقدات من سلاسل ببتيدية تعرف الرايبوسومات ومرسلات RNA وهذه المرسلات تنتج في النويات وعلى هذا الاساس فان بروتينات الحليب تتكون من بروتينات البلازما الذي تتكون في الغدد اللبنية من الاحماض الامينية لبلازما الدم والاساسي الرئيسي للتغيرات لمحتوى البروتينات الموجودة في شرايين واوردة الدم خلال مرورها الغدد اللبنية، 90% من الاحماض الامينية لبروتينات الحليب مصدرها من الاحماض الامينية الحرة في الدم او تخلق في داخل الغدد اللبنية ونشاط تكوين الكيزين وبروتينات الشرش 50 مرة اعلى من بروتينات البلازما، فان جزيئة منفردة من الكيزين وبيتا لاكتوكلوبيولين للاحماض الامينية لأي واحد من الاحماض الامينية المشتقة من بروتينات البلازما والبعض الاخر من الاحماض الامينية الحرة للدم ففي اطاعز فان 90% من الغالين واللايسين للبيتا لاكتوكلوبيولين والكيزين مصدرها من عدد من الاحماض الامينية الحرة في الغدد اللبنية وعلى الاقل 70% من محتوى الفوسفات موجود بشكل فوسفات غير عضوية في الدم وذلك يشير الى ان الغدد اللبنية تأخذ الاحماض الامينية الحرة والفوسفات غير العضوية من الدم لتخليق الكيزين واحتمالية هدم سريع للاحماض الامينية إلى اجزاء صغيرة من بروتينات البلازما مثل الامتصاص بواسطة الغدد اللبنية فالانسجة اللبنية تأخذ كلوتامين وحامض كلوتاميك من الدم لتجهيز على الاقل 70% من محتوى الاحماض الامينية في الكيزين مما يؤدي ذلك الى دمج كلوتامين الدم الى الكيزين و 50% من الاسبارجين والبرولين للكيزين مصدرها الاحماض الامينية الحرة للدم، الدمج المباشر لاسبارجين الدم الى كيزين الحليب وجزء مهم من الاحماض الامينية غير الاساسية للكيزين لا تكون مشتقة من الاحماض الامينية لبروتينات البلازما، كما ان الاحماض الدهنية مثل فورمات، خلاات البروبيونيت، بيوتيرات والسكريات السداسية مثل الكلوكوز والفركتوز تستطيع ان تعمل كمولدات للاحماض الامينية غير الاساسية في الغدد اللبنية كما يحصل دمج ثاني اوكسيد

الكربون واليوريا والكبريتات الى بروتينات الحليب فأن تناول النتروجين بشكل حامض اميني كافي لتجهيز كل النتروجين لبروتينات الحليب المتكونه في الغدد اللبنية وان تناول الاحماض الامينية الاساسية وحامض الكلوتاميك لكل وحدة يكون مساويا تقريبا للمنتج وعلى هذا الاساس فأن بروتينات الحليب تقسم الى مجموعتين مبنية على اساس الاصل هي المجموعة الاولى مولفة من 90% من بروتينات الحليب تتضمن الفا وبيتا - كيزين، بيتا لاكتوكلوبيولين و الفا لاكتالبيومين، جميع هذه البروتينات تخلق في الغدد اللبنية من مجموعة الاحماض الامينية الحرة بينما المجموعة الثانية تتضمن الكلوبيولينات المناعية، البيومين مصل الدم ومعقد كابا - كيزين وهي بروتينات الدم الذي تدخل الى الحليب من مصل الدم.

تحويلات السلسلة الببتيدية المتعددة: بالإضافة الى عمليات تحليل البروتين مثل ازالة تسلسل الببتيدات فإنه يتعرض الببتيد المتعدد الى تحويرات تساهمية مثل اضافة اضافة الكلوكوز في الموقع النتروجيني والاكسجيني O-glycosylation والفسفرة في الموقع الاوكسجيني O-phosphorylation وبعد تخليق والنقل خلال الشبكة الاندوبلازمية فأن البروتين يمر الى جهاز كولجي عن طريق الاوعية الافرازية الى غشاء القمة وتحدث التحويلات التساهمية في بعض النقاط وهذه التحويلات يمكن ان تكون co-translational الذي تحدث عندما استطالة السلسلة او post-translational والتشقق التحليلي للببتيدات هو co-translational وهو اضافة الكلوكوز في الموقع النتروجيني الذي فيه السكريات المحدودة تنتقل انزياحاً الى asparaginylyl في السلسلة عندما يوجد في شفرة التسلسل Asn-X-Thr/Ser عندما X هو أي حامض اميني ماعدا البرولين ويحصل تكوين اواصر ثنائية الكبريتيد بين السلاسل بينما تظهر O-glycosylation, O-phosphorylation من نوع post-translational وتأثر عملية اضافة السكر من البروتينات السكرية المعينه في الحليب وخاصة الكيزين بواسطة glycosyl transferases وهي ثلاث انزيمات المرتبطة في الغشاء والذي تقع في جهاز كولجي والفسفرة في الموقع الاوكسجيني O-phosphorylation الذي يتضمن نقل كاما فوسفيت من ATP الى السيرين او الثريونين الذي تحدث في تسلسل Ser/Thr-X-A حيث ان X أي حامض اميني و A أي حامض اميني حامضي مثل حامض الاسبارتيك والكلوتاميك او الحامض الاميني المفسفر وتأثر الفسفرة بواسطة casein kinases الذي تقع بصورة رئيسية في اغشية كولجي بالإضافة الى الصرح triplet الصحيح فأن التكوين الموقعي للبروتين مهم لعملية لفسفرة السيرين لأن ليس كل السيرينات موجودة في الكيزين في تسلسل صحيح تحصل فسفرتها بعض السيرينات في بيتا



لاكتوكلوبيولينات تحدث في تسلسلات Ser- X-A إلا إنها لا تكون مفسفرة بسبب الانطواء للبروتين ومعقد كولجي هو موقع تكوين حبيبة الكيزين الذي يكون في ارتباط مع الكالسيوم والذي يكون متجمع بواسطة اوعية كولجي وترتبط سلاسل الببتيد المتعدد لتكوين الحبيبات الفرعية ومن ثم الحبيبات قبل الافراز.

**التركيب البنائي والايضاح لجينات بروتين الحليب:** ازالة بعض البروتينات غير المرغوبة والتغير في تسلسل الاحماض الامينية بواسطة الطفرة الوراثية تؤدي الى تحويل الصفات الوظيفية للبروتين او نقل جين بروتين الحليب الى المضيف الميكروبي أو النباتي وهذا الموضوع هو خارج دراسة كيمياء الالبان.

**تناول الاحماض الامينية بواسطة اللبائن:** يعزى تخليق البروتين بواسطة الغدد اللبنية الفارزة الى تناول الاحماض الامينية وكفاءة دمجها الى البروتين فان الغدد اللبنية تدمج كلايسين وفالين الى البروتين بنفس السرعة وان تخليق بروتينات الحليب بواسطة الغدد اللبنية للماعز يظهر بأن تناول النتروجين بشكل حامض اميني كافى لتجهيز كل النتروجين لبروتينات الحليب المركبة في الغدد اللبنية وان تناول الاحماض الامينية الاساسية وحامض الكلوتاميك فان لكل وحدة وقت يكون مساوي تقريبا للمنتجة في الحليب بينما تناول السيرين اقل من الانتاج، تناول الاحماض الامينية غير الاساسية الاخرى تكون متغيرة فان امتصاص الارجنين اكثر من متطلباته في بروتينات الحليب ونسبة كبيرة من الاحماض الامينية غير الاساسية لبروتينات الحليب لا تخلق في الغدد اللبنية لان قابليتها لتخليق الاحماض الامينية غير الاساسية تكون محدودة لبعض اعضاء الجسم لذلك يجب تناولها من الغذاء وتناول الاحماض الامينية بواسطة الغدد اللبنية يعزى الى ثلاث عوامل هي التركيز النهائي، عملية الاستخلاص وسرعة الجريان حيث ان مجرى الدم يقدر كمية الاحماض الامينية المستلمة الى الغدد اللبنية لكل وحدة ومن ثم عملية الاستخلاص الذي بواسطتها الاحماض الامينية تقتص الى الخلايا الافرازية حيث ان التركيز الشرياني ناتج عن سرعة الدخول الى الدورة الدموية الذي تقدر بواسطة عامل مثل التحليل المائي للبروتين الذي تختلف من مادة لاخرى ومع مرحلة الحلب حيث توجد هناك علاقة بين سريان الدم وانتاج الحليب ففي حالة الابقار والانسان فإن تلك النسبة تكون 1:500 إلا انه في المراحل المبكرة تكون منخفضة وهي 1:390، ففي الماعز وفي المراحل المتأخرة تكون مرتفعة عندما النسبة منخفضة وذلك يعني ان الغدد كفوءة في الاستفادة من مولدات الدم لتخليق الحليب وكفاءة الامتصاص من الدم يعبر عنها النسبة المئوية للاستخلاص وهي تتراوح من 0,1% للسيرين

الى 77% للمثيونين في الطاعز وفي الابقار من 3% للكلايسين الى 56% لليوسين ومعدل الاستخلاص للامحاض الامينية الاساسية يكون اكثر ارتفاع من الاحماض الامينية غير الاساسية 36%، 24% على التوالي في الابقار و 54%، 25% في الطاعز.

**الآلية تخليق بروتينات الحليب في الغدد اللبنية:** تركيب البروتينات في الغدد اللبنية يحدث في الساييتوبلازم على الرايبوسومات حيث تتم السيطرة على تسلسل الاحماض الامينية في البروتين بواسطة DNA خلال mRNA لدمج الاحماض الامينية لتكوين البروتين حيث تتضمن خطوات اساسية تحدث في للانسجة اللبنية بشكل متسلسل للاستفادة من الاحماض الامينية لتركيب البروتين حيث ان تقدير تسلسل الاحماض الامينية في البروتينات يقع في الجينات DNA والنويات الخلوية لان الجين يعمل كنسخة اساسية لتركيب البروتينات الذي تعرف الناقل او المسجل للانواع المختلفة من جزيئات RNA مثل المرسل mRNA، الناقل tRNA والرايبوسومات rRNA وكل واحد منها يلعب دورا مهما في توجيه والسيطرة على تركيب البروتينات فان tRNA تكون متخصصة لكل 20 حامض اميني الذي تندمج لتكوين البروتين الذي ترتبط تساهميا في الخلايا لتكوين مشتقات aminoacyl ثم نقلها الى الرايبوسومات والذي تتالف من جزيئات حوالي 55% من tRNA و 45% من بروتين وكل tRNA يحتوي شريط نيوكلوئيد معين الذي ترتبط الى شريط نيوكلوئيد في mRNA المرتبط مع الرايبوسومات وهذه العملية تجعل الحامض الاميني يرتبط الى tRNA القريبة الى البعض الآخر لذلك فان اصرة الببتيد يكن تكوينها بواسطة تفاعلات انزيمية وهذه العملية تعرف عملية نقل الاحماض الامينية الذي فيها يحصل ارتباط الاحماض الامينية واحد بعد الآخر لتكوين ببتيد متعدد حيث ان بعض Mrna يكون متخصص لبعض بروتينات الحليب المعزولة من الانسجة اللبنية لبعض الاجناس وهي التي تسيطر على الاشكال الوراثية للبروتين في بعض السلالات ويمكن ان يحدث تحويل للبروتينات بعد عملية التركيب حيث يطرأ عليها تحليل مائي معين ومن التحويلات الاخرى للبروتين هي اضافة الفسفور لبعض السيرين او التربتوفين في الكيزين، العملية تحدث بوجود انزيم protein kinase الذي تعمل في اجسام كولي حيث تنقل الفوسفات من ATP الى البروتين لتكوين مجموعة فوسفات  $\text{CH}_3\text{-O-PO}_3\text{H}$  ثم تحدث اضافة الكربوهيدرات للبروتين بوجود انزيم glycosyl transferase الذي تحدث في اجسام كولي حيث يحصل اتصال نتروجين - اسيل كلوكوز امين في ذرة الكربون رقم 1 - او نتروجين امايد للحامض الاميني الاسبارجين او الهيدروكسيل في السيرين والتريونين وحيث ان اضافة الكربوهيدرات مثل كالاكتوز ونتروجين - اسيل حامض النيوراميك بواسطة نقلها

من سكريات نيوكلو تيد لتكوين سكريات متعددة ترتبط الى البروتين حيث ان كبا-كيزين هو كلايكوبروتين وكميات قليلة من الفا لاكتالبيومين والشكل النادر من بيتا لاكتوكلوبولين او تحوير البروتين بواسطة تكوين روابط كبريتيد ثنائية بواسطة التداخلات بين اثنان من الاحماض الامينية مثل السستائين اما في او بين سلاسل الببتيد متعدد الا ان الجانب الذي يحدث فيه التفاعل في الخلية يكون غير معروف ومن غير الممكن ان تحصل تداخلات لاثنين او اكثر من روابط الكبريتيد الثنائية الذي تتكون بين الاحماض الاكسينية مثل السستائين ويحصل تحفيز الاحماض الامينية بواسطة ATP حيث ان مجموعة الكربوكسيل من الاحماض الامينية الذي ترتبط بواسطة اواصر ذات طاقة عالية الى حامض adenylic acid حيث يحدث التفاعل بمساعدة انزيم aminoacyl synthetase بوجود ايون المغنيسيوم.



حيث يكون الانزيم معقد مع amino acid -AMP وهذا المعقد بصطدم بواسطة tRNA مما يحزر الانزيم وبنفس الوقت ينتقل الحامض الاميني الى مجموعة الهايدروكسيل من الرايبوز بواسطة استرة مجموعة الكربوكسيل للحامض الاميني.



يحصل تحرير AMP والانزيم مع PP الذي تستعمل في تكوين ATP مرة ثانية



حيث يحصل تنشيط الاحماض الامينية الفردية بوجود  $\text{Mg}^{+2}$ , ATP وانزيمات محفزة لتكوين انزيم مرتبط الى acyl-adenylat- amino وفوسفات غير عضوية Ppi فالاحماض الامينية المحفزة تتحول الى tRNA الذي يرتبط بواسطة رابطة استر الى جزيه رايبوز للادنين الطرفي الا ان الدراسات الحديثة تشير بأن tRNA يكون اساسي لنشاط الانزيمات المحفزة للاحماض الامينية المماثلة، فأن mRNA الذي تحمل الصفة الوراثية للبروتين من شريط DNA مع رايبوسومات متعددة وتعمل كخريطة لتركيب البروتين، فان

جزية tRNA مع حامض اميني لتكوين ببتيدي يرتبط خلال اتصاله مع mRNA وخلال حركة الرايبوسومات مع mRNA، فإن الدليل الوراثي الذي منه التسلسل الصحيح للحامض الاميني في البروتين وفي نهاية mRNA، الرايبوسوم وسلسلة البروتين الكامل، tRNA تتحرر من الرايبوسومات الثابتة في السومات المتعددة، فإن تركيب البروتين بواسطة الغدد اللبنية الفارزة يتبع ثلاث خطوات رئيسية هي:

**الخطوة الاولى:** وهي تنشيط الحامض الاميني عندما يرتبط مع ATP لتكوين معقد بين مجموعة الكربوكسيل للحامض الاميني والفوسفات من AMP وهذا التفاعل يحدث بواسطة تبادل PP الفوسفات الاحادي الى ATP او بوجود هيدروكسيل امين لتكوين hydroxamide للحامض الاميني حيث يقدر الترتوفين على الاقل 80% من نشاط الحامض الاميني الكلي والنشاط العالي للثريونين الذي يلعب دوراً مهماً في هذه المرحلة.

**الخطوة الثانية:** الخطوة الثانية لتركيب البروتين تتضمن نقل الحامض الاميني من amino acid -AMP الى tRNA فإن كمية من الاحماض الامينية ترتبط الى tRNA اعتماداً على الحامض الاميني وتركيز tRNA، فإن دمج الحامض الاميني الى tRNA بواسطة الغدد اللبنية يعتمد على تركيز الانزيم المحفز للحامض الاميني و tRNA حيث ان ارتباط tRNA مع الحامض الاميني يزداد عندما كمية اضافية من tRNA تحفز في الغدد اللبنية.

**الخطوة الثالثة:** تتضمن نقل الحامض الاميني من tRNA الى الميكروسوم مما يعطي تركيب سلسلة الببتيد المتعدد وهناك على الاقل 20 انزيم تقابل 20 حامض اميني حيث انه يمكن ان يطون هناك اكثر من جنس واحد من RNA متخصصة لنفس الحامض الاميني والانزيم على الاقل يملك جانبين فعاله احدهما للتعرف على الحامض الاميني والاخر tRNA حيث تنقل المعلومات الوراثية عن البروتين من DNA بواسطة mRNA حيث ان تركيب البروتين يحدث على سطح الرايبوسومات الذي تكون جزيئات خلوية صغيرة مصنعة من rRNA وبروتين.

**مراحل تكوين البروتينات في الضرع:** الية التركيب الحيوية للبروتينات تلعب دوراً مهماً في تاريخ الكيمياء الحياتية حتى عام 1950 ولا تعرف البروتينات فيما اذا كانت مركبات كيميائية معينة الوزن الجزيئي ذات تركيب كيميائي معين من الاحماض الامينية وتسلسل تلك الاحماض الامينية الا انه بسبب التطورات الحديثة والمعرفة العلمية حول

عملية تركيب البروتين ادت الى حل المشاكل السابقة حول البروتينات والذي تشير بأن تركيب البروتين هو معقد لالية تركيب حيوي تحتاج الى عدد من الانزيمات وجزيئات كبرى أخرى ثم تحتاج رايبوسومات بروتينية وانزيمات تحفز الاحماض الامينية ثم عوامل تحفيز لتثبيت المراحل الاولى والنهائية لتكوين الببتيدات ثم عدد كبير من الانزيمات للعملية النهائية للانواع المختلفة من البروتينات بالاضافة الى وجود عدد من الاحماض النووية الناقله او المرسله بالرغم من العمليات المعقدة، فأن تركيب البروتين يحدث بسرعة عالية، فأن اكتشاف الرايبوسومات عام 1950 ثم الاحماض النووية الناقله tRNA والمرسله mRNA ادت الى التعرف على الخطوات الرئيسية في تركيب البروتين ومن ثم توضيح الدليل الوراثي للاحماض الامينية وهناك مسالك لتركيب بروتينات الحليب الذي تمر خلال مراحل مختلفة مع انواع مختلفة من RNA الذي تتضمن نقل الصفة الوراثية من DNA في RNA ومن ثم نقلها الى الرايبوسوم في تسلسل الاحماض الامينية لسلسلة الببتيد المتعدد حيث يحصل تنشيط ابتدائي للاحماض الامينية بواسطة ارتباطها مع tRNA حيث تتضمن العملية عدد كبير من الانزيمات ومن المراحل الرئيسية لتركيب البروتين هي:

1. مرحلة تنشيط الاحماض الامينية: تحدث هذه المرحلة في الساييتوسول وليست الرايبوسوم حيث تحتاج تلك المرحلة الى 20 حامض اميني الذي ترتبط تساهميا الى ناقل معين من RNA بوجود طاقة ATP وهذه التفاعلات تحدث بوجود 20 انزيم من amino acyl-t RNA synthetase المحفز بواسطة ايون المغنيسيوم حيث ان كل انزيم متخصص لحامض اميني واحد ولناقل واحد tRNA لانه يوجد حوالي 20 من tRNA ويعمل tRNA كموصل في نقل الاحماض الامينية الى البروتينات حيث ان tRNA هي جزيئات قوية مفردة صغيرة نسبيا توجد في المايتوكوندريا ذو وزن جزيئي 24000-31 وتحتوي من 73-93 جزيئة نيوكلوتيدي حيث ان لكل حامض اميني له tRNA واحد بعض الاحماض الامينية لها اثنان او اكثر فأن تكوين البروتين يحتاج على الاقل 32 جزيئة نووية للتعرف على كل ادلة الحامض الاميني وهناك رابطة استر بين الحامض الاميني و tRNA تلك طاقة عالية حيث يطرأ تحليل ATP الى PP مما يعطي طاقة عالية الذي تساعد في تنشيط الاحماض الامينية مما تجعل التفاعلات غير عكسية وهناك انزيمات متخصصة لكلا من tRNA والاحماض الامينية القابله لها فاذا ارتبط حامض اميني الى tRNA عن طريق الخطأ سيكون amino

acid tRNA غير مناسب فأن وجود DNA polymerase له القابلية لتصحيح الخطأ.

2. **مرحلة التثبيت: Initiation** مرحلة تثبيت الأحماض الأمينية في سلسلة الببتيد فأن كل mRNA يحمل دليل للببتيد الذي يجب تركيبه، حيث تربط وحدات فرعية صغيرة من الرايبوسومات المرتبطة إلى tRNA لتكوين معقد ثابت حيث يحصل تثبيت زوج قاعدي من الحمض الأميني المثبت مع شريط ثلاثي لنوكليوتيد معين أو أدله على mRNA، فأن تلك الإرشادات كبدائية لتكوين سلسلة ببتيدي، هذه العملية تحتاج إلى  $\text{guanosine triphosphate, GTP}$  تحفز بواسطة بروتينات السايكوسيل معينة تدعى عوامل تثبيت وايون المغنيسيوم.

3. **مرحلة الاستطالة Elongation**: تحصل استطالة السلسلة الببتيدية بواسطة ارتباط تساهمي لوحدات الأحماض الأمينية حيث ينتقل كل حامض أميني إلى الرايبوسوم ويوضع في المكان الصحيح بواسطة tRNA حيث تكون زوج قاعدي للدليل القابل في mRNA ثم تحفز الاستطالة بواسطة بروتين السايكوسيل تعرف عوامل الاستطالة مع ايون المغنيسيوم، فالطاقة اللازمة لبناء كل-aminoacyl tRNA وحركة الرايبوسومات مع mRNA بواسطة دليل واحد لكل حامض أميني واحد تأتي من عملية طو الببتيد.

4. **مرحلة الانتهاء أو التحرير**: يحصل اكتمال سلسلة الببتيد الذي تكون معلمة أو محددة بواسطة الأدله النهائية في mRNA الذي تحفز بواسطة عوامل الانتهاء للببتيد المتعدد.

5. **مرحلة الطوي والتصنيع Folding & Processing**: لكي تعطي الشكل الفعال الحيوي الطبيعي للبروتين يجب أن تطرأ للببتيد عملية اغناء إلى الشكل الصحيح قبل وبعد عملية اغناء الببتيد الجديد ثم تطرأ عملية تصنيع بواسطة نشاط انزيمي لازالة الأحماض الأمينية المثبة لارتباط الفوسفات، المثليل، الكربوكسيل، مجاميع أخرى لبعض الأحماض الأمينية أو لارتباط السكريات المتعددة حيث تحدث تلك العمليات بوجود انزيمات ومساعدات الانزيمات لازالة الأحماض الأمينية المثبته قثم الاشارات لتحويل الأحماض الأمينية الطرفية والمجاميع المرتبطة بالانزيم لارتباطها بالمجاميع الأخرى مثل الفوسفات والكربوهيدرات.

**اضافة الفسفور إلى الكيزين في الضرع**: ترتبط مجموعة الفوسفات بواسطة رابطة استر إلى مجموعة الهيدروكسيل في الحمض الأميني السيرين، الثريونين والتيروسين لتكوين

فوسفوبروتينات حيث ان 40% من الفسفور لالفا - كيزين يوجد بشكل مجموعة استر احادية مرتبطة الى السيرين و 40% من مجاميع الفسفور بشكل استر ثنائية O-P-N و 20% من الفسفور بشكل مجاميع استر ثلاثية عند نزع الفسفور كلياً يتحول البروتين الى وحدات فرعية صغيرة تظهر بأن سلاسل الببتيد مرتبطة عرضياً بواسطة فسفور ومعظم الفسفور في بيتا - كيزين يوجد بشكل مجاميع استر ثنائية.

O-P-D في تركيب الكيزين فان اورثوفوسفات مشتقة من الدم الذي تندمج اما بواسطة اضافة فسفور الى الاحماض الامينية الحرة او من ببتيد متوسط بينما الذي تعطي مجاميع احادية الاستر وبعض المتبقي يضاف الى البروتين الكامل فأن هناك انزيم يساعد في نقل الفوسفات من ATP الى الحامض الاميني سيرين في الكيزين يعرف phosphoprotein kinase الذي يساعد في نقل الفوسفات من ATP الى الحامض الاميني حيث يحصل دمج سريع للفسفور في الغدد اللبنية وسرعة دمج الفسفور الى الكيزين تكون معروفة بسرعة الدوران العالية وهذا ما يشير الى السرعة العالية لتركيب الكيزين مقارنة الى الدهن في الغدد اللبنية فالجزء الرئيسي من الفسفور في الكيزين يدمج بسبب اضافة الفسفور الى سلسلة الببتيد قبل ازالة الارتباطات الجانبية في المرحلة النهائية لتركيب البروتين حيث ان اضافة الفوسفات تضيف شحنات سالبة الى الببتيدات، ففي الحليب فأن الكيزين يحتوي عدد من مجاميع الفوسفات المرتبطة مع السيرين الذي ترتبط الى الكالسيوم الايوني لان كلا من ايونات الكالسيوم والفوسفات بالاضافة الى الاحماض الامينية تكون لازمة بواسطة الطفل الرضيع وفسفرة مجموعة الكربوكسيل للسيرين تحتاج انزيمات منشطة مثل glycogen phosphorylase و اضافة الفسفور الى الكيزين تحدث في جهاز كولجي بسبب وجود casein kinase الذي يحدث في التسلسل Ser/Thr-x-Glu/Serp عندما يكون الثريونين هو بديل للحامض الاميني الانين في الموقع 53 في الشكل D من الفا - اس - كيزين فان تلك الاحماض الامينية يضاف لها الفسفور وكذلك استبدال الحامض الاميني كلوتامين في الموقع 37 بواسطة اللايسين فان اضافة الفسفور الى الحامض الاميني السيرين في الموقع 35 في الشكل C من بيتا - كيزين وكذلك استبدال الاسبارجين بواسطة الكلوتامين في التسلسل فان السيرين في الموقع 41 من الفا - اس - 1 - كيزين يضاف له فسفور لينتج  $\alpha_{so}-cn$  الا ان التسلسل Thr-x-Asp لا يظهر فيه اضافة فسفور كما هو الحال في الفا - اس - 1 - كيزين في الموقع 39 للحامض الاميني الثريونين وكذلك الفا - اس - كيزين للحامض الاميني الثريونين في الموقع 72، 138 او بيتا - كيزين في الحامض الاميني الثريونين في الموقع 41 وقد وجد بأن الحامض الاميني

الثريونين لا تظهر له فسفرة مثل السيرين ما عدا حالة واحدة معروفة فقط في الشكل D من الفا-اس-1- كيزين حيث ان التسلسل Thr-x-Glu يحدث اربع مرات في الفا-اس-2- كيزين، فان التسلسل يكون غير كفوء للتحويل فالاحماض الامينية الذي يحصل لها اضافة فسفور يجب ان تقبل التداخل مع casein kinase وهي معرضة الى تركيب غير مرتب او تركيب بيتا او حلزون عشوائي وهذه الاحماض الامينية تكون مناطق قطبية غير ثابتة تركيبيا حيث ان التسلسلات في الفا لاكتالبيومين للسيرين في الموقع 76 وبيتا لاكتوكلوبولين في الموقع 110 للحمض الاميني سيرين تكون مطمورة في بعض انواع من التركيب او اضافة الفسفور وكابا- كيزين هي حالة خاصة حيث ان عدد من الاحماض الامينية يحدث فيها تسلسل معروف الا انه يحدث منع لاضافة الفسفور بسبب وجود كربوهيدرات سابقة او قريبة من الحامض الاميني الحساس.

**اضافة الكربوهيدرات الى البروتينات في الضرع:** تحدث اضافة الكربوهيدرات الى البروتينات في جهازكولي حيث ترتبط الى الثريونين في المواقع 133، 131، 135، او 136 في الشكل A من كابا- كيزين حيث يستبدل الثريونين في الموقع 136 بواسطة ايزوليوسين في الشكل B من كابا- كيزين فان هناك عدد من الاحماض الامينية التي تضاف لها الكربوهيدرات من ضمنها 135 حيث تحدث عند التركيب  $\beta$ -turns وكل الاحماض الامينية الذي تقع ضمن هذا التركيب من كابا- كيزين تلك كربوهيدرات لذلك فان حليب الانسان يملك ثلاث مرات كربوهيدرات اكثر من حليب الابقار لأن تسلسل الاحماض الامينية للحليب البشري يملك ضعف عدد الاحماض الامينية في منطقة  $\beta$ -turn حيث ترتبط تلك الكربوهيدرات ارتباط تساهمي خلال او بعد تركيب سلسلة الببتيد ففي بعض البروتينات ترتبط انزياحيا الى الارجنين بينما في الاخرى ترتبط الى السيرين او الثريونين.

**تكوين الروابط العرضية للكبريتيد الثنائي:** عدد من البروتينات يحصل لها بعد عملية الانحناء الى الشكل الطبيعي ارتباط عرضي تساهمي بواسطة تكوين مجاميع كبريتيد ثنائية انزياحيا للحمض الاميني السستين في سلسلة ببتيديدية واحدة او بين سلسلتين تساعد في حماية الشكل المنحني الطبيعي في جزيئة البروتين من الدنترة.

**تفاعلات الكربوكسيل:** تضاف مجاميع اضافية من مجاميع الكربوكسيل الى حامض الكلوتاميك والاسبارتيك لبعض البروتينات بعد عملية الانحناء وخلال عملية التكوين النهائية للبروتين في الغدد اللبنية.



التجمع الحيوي لحبيبات الكيزين في الضرع: يوجد الكيزين في حويصلات كولجي حيث ترتبط الوحدات الفرعية بسبب وجود الفوسفات والكالسيوم لتكوين الحبيبات الذي يحصل مرور الكالسيوم، الفوسفات والمكونات غير العضوية الأخرى خلال الغشاء إلى حويصلات كولجي فعندما يكون تركيز الكالسيوم والفوسفات كافياً لتكوين الحد الأدنى من  $Ca_9(PO_4)_6$  اللازم لتكوين الحبيبة مما يؤدي ذلك إلى تكوين حبيبة الكيزين مما يجعل حويصلات كولجي تتحرك إلى السطح ويحصل انخزال غشاء الحويصلة مع الغشاء البلازمي مما يؤدي ذلك إلى جعل المحتويات تفرغ إلى تجويف خلوي ذو عيون مما يحصل نمو الحبيبات الذي يكون نموها في البداية محدود بواسطة كمية محدودة من البروتين في تجويفات كولجي الذي يستمر في التجويف الخلوي حتى يصبح قطرها كبيراً لغاية ميكروميتر واحد.

السيطرة الهرمونية على تركيب البروتين بواسطة الغدد اللبنية: تطرأ تغيرات في الغدد اللبنية خلال الحمل والافراز، تلك التغيرات التي يسيطر عليها بواسطة الهرمونات فإن تركيب كل مكونات الحليب الرئيسية مثل الدهن، اللاكتوز، البروتين تتكون تحت تأثير سيطرة الهرمونات وخلال الحمل والافراز فإن التحفيز الهرموني يزيد من سرعة تركيب مكونات الكيزين الرئيسية الأربعة في الغدد اللبنية فإن أقصى تركيب للكيزين وبروتينات الشرش مثل الفالكتالبيومين وبيتا لاكتوكلوبيولين تصل بعد 48 ساعة، وهناك ثلاث هرمونات تكون ضرورية لتطوير الحويصلات الإفرازية في الأنسجة اللبنية هي *insulin*, *prolactin*, *hydrocortisone*.

### العوامل المضادة للبكتيريا الطبيعية في الحليب Natural Antimicrobial

**agents:** هناك العديد من المضادات البكتيرية الطبيعية في الحليب الذي تعمل إما على وقاية الغدة اللبنية من الالتهابات أو منع الإصابة عند مص الضرع ومنها اللاكتوبيروكسيديز وهناك عدة آليات دفاعية في الحليب هي النظام المناعي، *phagocytosis* والبروتينات القاتلة للبكتيريا *bacterostate*, *bactericidal* والانزيمات في الحليب الذي لها القدرة إما أن تقتل البكتيريا أو توقف نموها.

1. النظام المناعي: يتكون من مثبطات تسمى الكلوبولينات المناعية والذي هي أجسام مضادة تجاه مضادات جينات معينة *antigens* الذي غالباً ما تكون البكتيريا والأجسام المضادة للبكتيريا موجودة في الحليب والذي تنتج في الضرع مثل الكلوبولينات المناعية من نوع A أو تنقل إلى الحليب من الدورة الدموية مثل الكلوبولينات المناعية من نوع G وأهميتها حماية ووقاية الرضيع للأجسام المضادة وهي تقلل من الإصابة

- بأمراض الضرع من خلال مقاومة السموم الناتجة خلال المرض او تعمل opsonins لتسهيل engulfment للبكتريا بواسطة كريات الدم البيضاء leucocytes.
2. البلعمة Phagocytosis: وهي وظيفة التهام البكتريا المرضية من الجسم بواسطة، وهي النظام الدفاعي الثاني تجاه الإصابة وظيفتها وقاية الضرع من الإصابة بمرض التهاب الضرع ومحتوى كريات الدم البيضاء في الضرع غير المصاب هو 100000 الى 500000 خلية/مل والذي 10% منها هو polymorphonuclear leucocyte, PMN حيث ان الضرع المصاب يفرز حليب يحتوي 10000000 خلية/مل الذي منها 90% هو PMN ويحصل قتل البكتريا بواسطة PMN اقل فعالية في الحليب من في الدم لان كميات كبيرة من دهن الحليب والكيزين.
3. بروتينات الشرش: بروتينات الشرش لها القدرة اما ان تعيق نمو البكتريا او قتلها مباشرة وهو نظام دفاعي غير متخصص منها اللاكتوفيرينات واللايزوزيم واللاكتوبيروكسيداز:

أ. اللاكتوفيرين: اللاكتوفيرين او اللاكتوترانزفيرين lactotransferrin هو ببتيد متعدد موجود في اللبأ وحليب الابقار والانسان وهو احد البروتينات الموجودة في بروتينات الشرش في الحليب وهو بروتين مرتبط مع الحديد يشبه الترانزفيرين وتركيز اللاكتوفيرين يزداد في الافراز من الحيوانات المصابة او غير الخلو به وهو يمنع نمو البكتريا من خلال ارتباطه مع الحديد الحر حيث ترتبط ذرة حديد مع اللاكتوفيرين مما يجعله غير متوفر للبكتريا مما يوقف نموها ويثبط تكاثر البكتريا من خلال عدم استفادتها من الحديد وهو يحدد نمو بكتريا Bacillus subtilus, E.coli ويملك نشاط مثبط للبكتريا عندما يتم نزع الحديد منه.

ب. اللاكتوبيروكسيداز: انزيم موجود طبيعيا في الحليب وهو مكون من سلسلة متعددة الببتيد منفردة وزنها الجزيئي 78000 دالتون فحليب الابقار عني في النظام الانزيمي ومحتواه مرتفع في حليب الابقار مقارنة مع حليب الجاموس وهو في ارتباط مع بيروكسيد الهيدروجين والثايوسيانات الذي تنتج هايبوثايوسيانيت و cyanosulfuric acid الذي تقتل او تثبط البكتريا وتطيل من قابلية حفظ الحليب الخام بدرجة حرارة الغرفة وهذا النظام فعال تجاه Compylabacter jejuni, E.coli Listeria monocytogenes, Sta. Typhimurium البكتريا السالبة لصبغة كرام اكثر حساسية للنظام من الموجبة لصبغة كرام حيث

ان هذا النظام تأثير على الانزيمات المحللة لسكر اللاكتوز والغشاء الداخلي للبكتريا مما يسبب فقد مكونات.

ج. انزيم اللايزوزيم: انزيم طبيعي في الحليب يستخدم كمادة حافظة له تأثير مثبط للعديد من الاحياء المجهرية الذي تسبب تلف الحليب من *L.monocytogenes*, *Clostridium botulinum*, *Salmonella typhii* وتزداد فعاليته كمضاد للبكتريا عندما يستعمل في ارتباط مع الاسكوربيك والملح والعوامل المكلبة مثل EDTA وحامض الفايثيك ويمكن استعمال الانزيم لمنع تطور البكتريا المرغوبة.

4. الاحياء المجهرية: تستعمل البكتريا المنتجة لحامض اللاكتيك لحفظ بعض الاغذية مثل *lactobacillus*, *lactococcus*, *leuconostoc*, *pediococcus* وهذه الاحياء المجهرية تنتج نواتج ايسية مضادة للبكتريا مثل *bacteriocins*,  $H_2O_2$ , *diacetyl*, *reutenin*, *organic acids*, الذي لها القدرة على قتل او تعليق او تعيق نمو البكتريا وبصورة خاصة المرضية وكذلك الذي تسبب تلف الحليب، فان *bacteriocins* له تطبيقات واسعة في الصناعات الغذائية.

أ. البكتريوسينات: هي بروتينات تحتوي جزيئات كبيرة الذي تعمل كمضادات لنمو البكتريا لانها تثبط نمو البكتريا المرضية مثل *L. monocytogenes* وهي لا تحدث أي تغير في الصفات الحسية للاغذية ومن اهم انواعها هي *nicin*, *diplococcin*, *leucocons*, *pediorcin*.

النيسين **Nicin**: النيسين هو مضاد حيوي يعود الى *bacteriocin* المنتج بواسطة بعض السلالات لبكتريا البادى *Lactobacillus lactis* الذي تثبط البكتريا الموجبة لصبغة كرام وتمنع نمو السبورات البكتيرية وهي غير فعاله تجاه البكتريا السالبة لصبغة كرام والخمائر والاعفان ويستعمل النيسين في ارتباط مع EDTA لقتل البكتريا السالبة لصبغة كرام وعمل النيسين ضد البكتريا الموجبة لصبغة كرام يسبب تشقق الغشاء الساييتوبلازمي للاحياء المجهرية مما تفقد المركبات الساييتوبلازمية مثل الادينوسين، ثلاثي الفوسفيت، ايونات البوتاسيوم والاحماض الامينية وعملها ضد السبورات البكتيرية هو بسبب ارتباطها مع السلفاهيدريل للبروتينات ويكون النيسين مقاوم للحرارة وفعال في مدى واسع من الاس الهيدروجيني وغير سام وسريع الهضم وبسبب

تلك الصفات فان النيسين امين الاستعمال كمادة حافظة ويستعمل في منع تلف الاغذية المعاملة حراريا وهو غير فعال في بعض الاغذية

**ثنائي الخلات diacetyl:** ينتج بفعل بعض سلالات البكتريا المنتجة لحمض اللاكتيك لها القابلية لانتاج ثنائي الخلات كمادة ايسية ثانوية خلال ابيض السترات، او بفعل بعض السلالات Streptococcus, leuconostoc, lactobacillus الذي لها القدرة ان تنتج ثنائي الخلات كمركب ايسى ثانوي خلال ابيض السترات الذي تتحول الى ثنائي الخلات وزيادة انتاج البيروفيت المنتج من الستريت يتم تحويله الى ثنائي الخلات، التأثير المضاد للبكتريا لثنائي الخلات هو اكثر فعالية تجاه البكتريا السالبة لصبغة كرام والخمائر والاعفان من الموجبة لصبغة كرام لها قابلية التداخل مع الارجنين الذي تستفاد منه الخلية وتزداد فعاليتها عند الارتباط مع الاحماض العضوية مثل حامض اللاكتيك والخليك الذي تساعد في خفض الاس الهيدروجيني الذي يمكن الاستفادة منه كمادة حافظة قليلة الاهمية بسبب حاجتها الى كمية كبيرة منها و لا يصلح كمادة مضادة للبكتريا في المنتجات غير المتخمرة بسبب طبيعتها الطيارة وعطائها طعم مميز.

**Reuterin:** وهو مركب ناتج عن فعل Bacto. Reuterii غير بروليني وهو ذو قابلية ذوبان عالية وهو فعال في الاغذية متعادل الاس الهيدروجيني وهو يثبط انزيم ribonucleotide reductase في الاحياء المجهرية.

**الاحماض العضوية:** يحصل عليها من مشتقات نباتية او منتجة خلال التخمر للاغذية بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك ويستفاد منها للسيطرة على التلف الميكروبي للاغذية ومنها حامض اللاكتيك، حامض الخليك، حامض البنزويك، حامض البروبيونيك، حامض الستريك، حامض الفورميك، حامض التارتاريك الذي تحفز الاس الهيدروجيني للمادة الاساس مما تغير من غلاف الخلية فان حامض اللاكتيك الناتج عن التخمر بفعل يكتريا حامض اللاكتيك يثبط نمو البكتريا المكونه للسبورات وغير فعال تجاه الخمائر والاعفان، حامض الخليك له تاثير مثبط اكثر من حامض اللاكتيك وهو يثبط الخمائر والاعفان والبكتريا، حامض البروبيونيك يوقف ابيض الخلية في الفطريات والبكتريا من خلال تثبيط بعض الانزيمات مما يمنع تلف الاغذية حامض الستريك يثبط نمو البكتريا متوسطة الحرارة من خلال الكليجة مع الايونات المعدنية الاساسية كنمو البكتريا حامض البنزويك الذي يوجد طبيعيا في cinnamon يستعمل كمضاد للفطريات الذي ينتشر خلال غلاف

الخلية البكتيرية مما يجعل داخلها حامضي مما يمنع تناول بعض الاحماض الامينية الاساسية لنموها .

**بيروكسيد الهيدروجين:** يتكون كناتج ايزي ثانوي عند تخمر الغذاء بفعل بكتريا حامض اللاكتيك وله تأثير مؤكسد قوي على لبيدات الغلاف وبروتينات الكلية الذي له تأثير مثبت تجاه البكتريا المحبة للبرودة الذي تسبب تلف الحليب.

5. **الببتيدات:** تطيل وقت بقاء الغذاء في القناة الهضمية وتعطي صفة مضادة للاسهال، تحويل النقل المعوي للامحاض الامينية ولها تأثير على الايض من خلال تحفيز افراز الانسولين و somatostain كما لها تأثير افرازي مضاد على لفائف ileum الارنب ولها تأثير على كلايكونماكروببتيد المشتق من كابا - كيزين وتحفيز انتاج cholecystokinin وهو هرمون مرتبط مع الاكتظاظ Satiety.

6. **النشاط التحويري المناعي:** هناك العديد من الببتيدات التحفيزية المناعية في بروتينات الشرش والكيزين في الانسان والابقار الذي تحفز انشطة pathocytic مايكروفاج الانسان وتزيد من المقاومة ضد بعض البكتريا وهذه الببتيدات تحفز خلايا الجهاز المناعي مثل الخلايا التائية وبعض الببتيدات المشتقة من بيتا - كيزين الذي تحفز البلعمة، الببتيدات المشتقة من بيتا - كيزين تحفز تخليق D NA، البرونيز pronase الهاضم للبكتريا بينما كابا - كيزين وبيتا - كيزين والفا - اس -1 - كيزين تثبط التعضية اما هضم بيتا - كيزين بواسطة الببسين والكيوموسين لها تأثير على Mitogenic لخلايا العقد اللمفية، بعض الببتيدات الوظيفية من مكونات الكيزين تتضمن انتاج الكلوبولينات المناعية.

7. **المضادات الحياتية وببتيدات الحماية:** بالاضافة الى الكلوبولينات المناعية من نوع A G, والاجسام المضادة وخلايا البلازما فان الحليب يحتوي مضادات حياتية وببتيدات الحماية الذي تلعب دوراً مهماً في ادامة وحماية الطفل الرضيع، فان casecidin الناتج عن فعل الكيموسين على الكيزين الذي يثبط البكتريا العنقودية و Sarcina Bac. Subtilus, Diphococcus pneumoniae Str. Pyrogenes اما Isacidin وهو جزء من الفا - اس -1 - كيزين الذي يملك تأثيرات علاجية فهو يعطي حماية ضد مرض التهاب الضرع في الابقار، بعض اجزاء بيتا - كيزين في الانسان لها تأثير حماية تجاه Klebsiella pneumoniae في الجرذان، ببتيد اللاكتوفيرين الفعال حيويًا المشتق من هضم الببسين الحامضي الذي يطلق عليه

- lactoferricin يزيد من النشاط القاتل للبكتيريا وله صفات مضادة للبكتيريا، الكلايكوماكروببتيد من كايا - كيزين يثبط التصاق *actinomycetes*.
8. مضادات التخثر: هناك ببتيدي ناتج عن كايا - كيزين في حليب الابقار وهذا الببتيد له نشاط مضاد للتخثر نتيجة المنافسة مع كاما - كيزين.
9. مضادات ارتفاع الضغط: هناك ببتيديات تعمل على تثبيط *angiotensin converting* الموجود في بيتا - كيزين والفا - اس - 1 - كيزين في حليب الانسان والابقار وبعض اجزاء الفا لاكتالبيومين وبيتا لاكتوكلوبوليين لها تأثير مثبط على تلك الانزيم وهو انزيم متعدد الوظيفة الذي يقع في الانسجة المختلفة والذي له القدرة على قطع اثنان من الاحماض الامينية من الطرف الكربوكسيلي من *angiotensin-I* محولا اياه الى *angiotensin-II* الذي يكون مسبب لارتفاع الضغط، الببتيديات الوظيفية تثبط الانزيم ويمكن انتاج هذه الببتيديات من الحليب المتخمر بواسطة *L. helveticus S.cerevisiae* وتأثير انخفاض ضغط الدم للببتيديات المشتقة من الحليب المتخمر بواسطة بكتريا *L.helveticus*، تناول 95 مل لكل يوم لمدة 8 اسبوع بسبب انخفاض الضغط وانضاج الجبن يؤدي الى تكوين ببتيدي مثبط للانزيم.

### العوامل المضادة للبكتيريا الخارجية

1. الزيوت النباتية: خلال تفاعلات الاكسدة الذاتية في الزيوت النباتية يحصل انتاج عوامل مضادة للبكتيريا كمنتجات اولية او ثانوية لهذه الفاعلات والصفات المضادة للبكتيريا ناتجة بفعل المركبات الطيارة من الزيوت عندما تتعرض لضوء فوق البنفسجي فالزيوت ذات الاحماض الدهنية متوسطة السلسلة مثل الليوريك والميرستيك والباطتيك لها تأثير فعال في تثبيط البكتيريا بينما الكابريك فهو فعال تجاه الخمائر والزيوت المشبعة طويلة السلسلة اكثر مقاومة وتنتج غاز مضاد للبكتيريا مما تسبب قتلها والنشاط المضاد للبكتيريا بفعل الاحماض الدهنية يسبب تثبيط نظام النقل الغشائي لمنع تناول الاوكسجين وهي مناسبة لحفظ الاغذية الحاوية نشأ والبيومين المصل والكولسترول فالتلف التاكسدي للزيوت متعددة عدم التشبع يمنع تطور الطعوم غير المرغوبة وتكوين مواد سامة.

2. المستخلصات النباتية: المستخلصات النباتية من بعض انواع النباتات واجزاء النباتات لها صفة مضادة للبكتيريا فان مركبات *Allicin* المشتقة من البصل والثوم تستعمل كمواد حافظة كما انها تملك صفة مضادة للسموم الفطرية وهي ذات تأثير

على معظم البكتريا المرضية في الاغذية مثل, *Aeromonas, hydrophila*, *L. monocytogenes* *Staph. aureus*, زيت الكركم *Turmeric* وصبغات *anthocyanin* الموجودة في بعض النباتات لها تأثير مثبت على البكتريا المرضية مثل *Staph. aureus*, *E.coli*, المركبات مثل *Thymol* المشتق من *thyme* و *eugene* مشتق من زيت الثوم او القرنفل و *vanillin* المشتق من بذور *vanilla* و *cinnamic aldehyde* المشتق من الدارسين *cinnamon* الذي لها تأثير مثبت لنمو وانتاج سموم الفطريات وبعض المركبات مثل *carosol*, *urosolic acid*, *rosmanol* هي مشتقات من اوراق اكليل الجبل *Rosemary*.

3. مشتقات الحشرات: بعض الحشرات تنتج عوامل مضادة للبكتريا الذي تستعمل في الصناعات الغذائية والصيدلانية والمبيدات الحشرية ذات مثل *apaidaccin*, *abecin*, *royalisin*, *cecropin*, *attacin*, *defensin* هي مشتقات من الحشرات والذي مقلد نشاط مضاد للبكتريا وهذه المركبات ثابتة تجاه الحرارة، سهلة الهضم والتحليل وفعالة بتركيز منخفضة وغير مؤذية، فإن *cecropins* *royalisin*, *abecin* هي ببتيدات قاتلة للبكتريا الذي تثبط البكتريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام بينما *apaidaccins* فهي مسكنة للبكتريا السالبة الصبغة كرام وهذه الببتيدات تسبب تشقق جدار الخلية البكتيرية، املاح *chitosan* الناتجة صناعيا من التحلل القلوي للحشرات او الكيتين الذي يستعمل كمعامل مضاد للبكتريا في حفظ الاغذية فهو فعال تجاه *Staph. aureus*, *E.coli* وليست *L. monocytogenes*.

### القيمة الغذائية لبروتينات الحليب

للاهمية الغذائية لبروتينات الحليب علاقة اساسية الى تركيب الاحماض الامينية وقابلية توفرها في الحليب ومن المعروف جيدا بأن بروتينات الحليب مقلد محتوي عالي من الاحماض الامينية الاساسية لذا فإن بروتينات الحليب تستعمل كمصدر رئيسي لتقييم القيمة الغذائية للبروتينات الاخرى لانها الوحيدة فقط الذي يمكن اعتبارها مصدر لتغذية الطفل الرضيع وهناك فروقات في تركيب بروتين الحليب من اجناس مختلفة (جدول-104)، القيمة الغذائية لبروتينات الحليب تعتمد على محتواها من الاحماض الامينية الاساسية لأن

الانسان لا يستطيع تركيبها لذلك يختلف حليب الابقار عن حليب الام في نسبة البروتينات المختلفة (جدول -105)، بعض

جدول (104) محتوى الاحماض الامينية الاساسية في الحليب الفرز المجفف، الكيزين، بروتينات الشرش وحليب الام (ملغم اغم).

حليب ام	بروتين شرش	كيزين	حليب فرز مجفف	حامض اميني
-	24	16	14	تربتوفين
40	76	54	52	ايزوليوسين
86	118	95	97	ليوسين
67	113	81	71	لايسين
29	52	32	34	مثيونين+سستائين
66	70	111	96	Phe + Tyr
44	84	47	41	ثريونين
45	72	75	63	فالين
-	609	511	468	مجموع كلي

البروتينات يمكن ان تحتوي حديد، ايودين، نحاس، منغنيز، بروتين الحليب يحتوي كل الاحماض الامينية الاساسية حيث ان كمية تلك الاحماض الامينية الاساسية في الحليب تزيد عن كميتها في المصادر الاخرى لهذا الاساس يعتبر الحليب ذو قيمة غذائية عالية، خليط الكيزين وبروتين الشرش يكون عالي النوعية بسبب زيادة تركيز الاحماض الامينية الاساسية مقارنة الى كل منهم بصورة انفرادية، محتوى التيروسين، الفيل الانين مرتفع في الكيزين بينما السستين والمثيونين مرتفع في بروتين الشرش (جدول -106)، القيمة الغذائية لبروتين معين تعتمد على عاملين اساسيين هما محتوى البروتين من الاحماض الامينية الاساسية وقابلية الهضم للبروتين لأن البروتينات تختلف في نسب الاحماض الامينية الذي تحتويها، فأن بروتينات الحليب تحتوي كل الاحماض الامينية الاساسية بنسب صحيحة حيث ان قابلية الهضم لبروتينات الحليب هي 90-100% في الحليب الذي مع بروتينات الحليب مثل الكالسيوم والفسفور الذي تلعب دوراً مهماً في اهمية تلك الروتينات.



جدول (105) نسبة البروتينات المختلفة في حليب الابقار والانسان(غم لتر).

البروتين	حليب ابقار	حليب الام
الكيزين	26.0	3.3
بروتين غلاف حبيبة الدهن	0.4	0.3
الفالاكتالبيومين	1.2	1.5
بيتالاكتوكلوبيولين	3.2	Zero
البيومين مصل الدم	0.4	0.4
كلوبيولينات مناعية	0.7	1.4
لاكتوفيرين	0.1	1.5
لايزوزيم	0.0001	0.4
متفرقة	0.8	؟
مجموع كلي	33.0	9.0

متطلبات البروتين في التغذية تقسم الى متطلبات النمو ومتطلبات الادامة، متطلبات النمو تكون البروتينات اساسية للاطفال الرضع والبالغين، الحوامل، النساء المرضعات بالاضافة الى الشباب عندما تكون هناك زيادتي تركيب البروتين او متطلبات البروتين للادامة وهي تغطية المتطلبات اليومية للجسم وهي 400 غم بروتين ومصدرها 25% من الغذاء فهناك فروقات وصفية بخصوص الحاجة الى الاحماض الامينية الاساسية لكي تقابل المتطلبات للنمو والادامة وهذه المتطلبات يعبر عنها ملغم حامض اميني لكل غرام بروتين فأن متطلبات الاحماض الامينية للاطفال الرضع مبني على اساس موازنة النتروجين حيث تقل متطلبات الاحماض الامينية مع العمر ولتقييم القيمة الغذائية تستعمل بروتينات حليب الانسان كمصدر حيث تكون بروتينات الحليب افضل من البروتينات الاخرى مثل الخضراوات والحبوب

جدول (106) محتوى الاحماض الامينية لبروتينات الحليب الاساسية (ملغم غم بروتين)

الحامض الاميني	بروتين كلي	كيزين	الفالاكتالبيومين	بيتالاكتوكلوبيولين
الانين	3.6	3.1	7.0	6.8
ارجنين	3.5	4.2	3.1	2.9
الاسبارتيك	7.5	6.5	11.1	11.7
السستين	0.9	0.4	2.7	3.0

الحامض الاميني	بروتين كلي	كيزين	الفالكتالبيومين	بيتالاكتوكلوبيولين
الكلوتاميك	21.7	23.6	17.7	19.8
الكلايسين	2.1	2.1	2.5	1.7
المستدين	2.7	3.0	1.8	1.7
ايزوليوسين	6.5	6.6	6.7	7.4
ليوسين	3.9	10.1	2.5	15.0
لايسين	8.0	8.2	9.7	11.9
مليونين	2.4	3.3	1.9	3.3
فنيلالانين	5.1	5.8	4.0	3.8
برولين	9.2	12.3	4.7	5.2
سيرين	5.2	6.3	4.8	4.3
ثريونين	4.7	4.5	5.2	5.2
تربتوفين	1.3	4.5	1.8	2.3
تيروسين	4.9	6.3	3.2	4.0
فالين	6.7	7.4	5.3	5.8

ويمكن حدوث صفات فسيولوجية منخفضة للبروتينات الذي يمكن ان تحدث في حليب الانسان، فأن هنالك صفات منخفضة من الصعب وجودها في مصدر آخر فيما اذا كانت من اصل حيواني او نباتي.

**تقدير القيمة الغذائية:** تقييم القيمة الغذائية للبروتين بواسطة زيادة وزن الجسم او التغيرات في التنظيم بالنسبة الى البروتينات او المكونات الغذائية الموجودة في الجسم او بعبارة اخرى الزيادة الحاصلة في الوزن لكل غرام نترودجين ولتقييم نوعية البروتين، يجب تقدير القيمة الغذائية او الحيوية للبروتين الذي تشير الى قابلية البروتين لتحفيز الحجز الغذائي في الجسم والنسبة المئوية للنترودجين الممتص بواسطة الجسم يعبر عنها نترودجين محجوز نترودجين ممتص  $\times 100$  او نسبة الاستفادة من البروتين الى كفاءة البروتين الذي تساعد في تقدير القيمة الغذائية للبروتين ومن اهم طرق تقييم القيمة الغذائية هي الكيمياء الحيوية والحوية.

1. **التقييم الكيمياوي الحيوي:** يتضمن تقدير محتوى النترودجين غالبا ما يكون بطريقة كداهل بالاضافة الى تقدير تركيب الاحماض الامينية او الهضم الانزيمي لتلك البروتينات ومحتوى البروتين في المواد الغذائية المختلفة مبني على اساس الحسابات غير المباشرة

مشتقة من تقدير التحليل النتروجينية وقيم النتروجين المشتقة من التحليل مضروبة في عامل تحويل غالبا ما يكون 6,25 معظم البروتينات الذي تملك نتروجين 16% لذلك فان محتوى النتروجين من الاحماض الامينية الذي يختلف كما (جدول - 107) وعامل التحويل يعتمد على تركيب الاحماض الامينية في البروتين وعوامل مختلفة تستعمل في بروتينات مختلفة (جدول - 108)، ومحتوى البروتين يعبر عنه بروتين خام الذي يشير الى محتوى البروتين باستعمال 6,25 كعامل تحويل تغذويا ومحتوى البروتين وتركيب الحليب يجب ان يحلل من ناحيتين الاولى مكونات البروتين المختلفة من الجزء البروتيني الذي يجب ان تحلل من الناحية الفسيولوجية والمناعية، ثانيا البروتينات تعتبر كمصدر للاحماض الامينية لتركيب البروتين بواسطة الطفل الرضيع وتركيب البروتينبالاضافة الى البروتينات التغذوية الذي درست في حليب الابقار اكثر من حليب الانسان ومن بروتينات الحليب

جدول(107) محتوى النتروجين(%) من الاحماض الامينية

حامض اميني	> 16%	حامض اميني	> 16%	حامض اميني	< 16%
تيروسين	7.7	ليوسين	10.7	اسبارجين	18.7
فنيال الانين	8.5	سستين	11.7	كلايسين	18.7
مثيونين	9.4	ثريونين	11.8	كلوتامين	19.5
كلوتاميك	9.5	فالين	12.0	لايسين	19.2
اسبارتيك	10.5	برولين	12.3	هستيدين	27.1
Hpr	10.7	سيرين	13.3	ارجنين	32.2
الانين	15.7	تربتوفين	13.7		
ايزوليوسين	10.7				

جدول(108) عوامل تحويل النتروجين الى بروتين

المادة	العامل	المادة	العامل	المادة	العامل
الحنطة	5.83	الذرة الصفراء	6.25	الرز	5.95
البطاطا	6.25	فول الصويا	5.71	العصفر	5.30
لحم ابقار	6.25	البيض	6.25	حليب ابقار	6.38
حليب الام	6.38				

هي الكيزين وبروتينات الشرش بالإضافة الى كمية من نتروجين غير بروتيني يتضمن اليوريا والكرياتين والكرياتين ومركبات نتروجينية امينية وحمض امينية حرة ومواد اخرى، حليب الانسان او الابقار يحتوي تقريبا نفس الكمية من نتروجين غير بروتيني 40-50 ملغم\100 مل وذلك فان الكمية الكلية من النتروجين في حليب الابقار اكثر من حليب الانسان 200 ملغم\100 ما من حليب الانسان بينما 540 ملغم\100 مل من حليب الابقار، محتوى البروتين لحليب الانسان محسوب على اساس تقديرات النتروجين الكلي باستعمال نفس عامل التحويل في كيمياء الالبان هي 6,38 وهو 1,1-1,2 ملغم\100 مل حليب ففي حليب الابقار حوالي 5% من النتروجين يحدث بشكل نتروجين غير بروتيني بينما في حليب الانسان حوالي 25% من النتروجين مشتق من نتروجين غير بروتيني، قيمة البروتين الخام مثل زيادة في التقدير بواسطة 20% فالطرق الحديثة المبنية على اساس تحليل النتروجين الكلي مطروحا منه نتروجين غير بروتيني بالإضافة الى ذلك الحسابات على اساس تحليل الاحماض الامينية من البروتين الخام تبين بأن محتوى البروتين الحقيقي في حليب الانسان فقط 0,8-0,9 غم\100 مل حليب يحصل عليه من تقدير البروتين مبني على اساس تحليل النتروجين فقط يحدث عندما يراد تحليل القيمة الغذائية، يعتبر حليب الانسان اقل بروتين من حليب الاجناس الاخرى وجزء البروتين يتألف من 7% طاقة حيث ان في حليب الانسان اقل من حليب الابقار والجاموس حيث ان تركيب البروتين يختلف تماما كبروتينات الشرش حيث يشكل 70-80% من البروتين الكلي في حليب الانسان حيث ان الكيزين هو الشائع في حليب الابقار وهو يشكل 80% من النتروجين الكلي ومن تحليل الاحماض الامينية بواسطة الطرق الكروماتوغرافية للتبادل الايوني باستعمال جهاز تحليل الاحماض الامينية فان هذا التحليل لا يظهر أي فروقات بين الاحماض الامينية المرتبطة في البروتينات والاحماض الامينية الحرة، بعض الاحماض الامينية يحصل عليها منه تحطيم البروتينات خلال التحليل مثل التربتوفين او تتفاعل لتكوين مركبات غير متوفرة مثل اللايسين بسبب تفاعلات ميلارد وخلال تحضير الغذاء، محتوى الاحماض الامينية في البروتين يعبر عنها بالعلامة او الخط الكيمياوي فالاحماض الامينية المحدودة الاولى والنسبة المئوية مثل خط كيمياوي او خط الحامض الاميني الا ان من التحديات هي ان الاحماض الامينية الكبريتية هي الميثيونين، السستين والسستائيين تكون مضافة معا والاحماض الامينية العطرية مثل فنيل الانين، التيروسين ومن المساوي او التحديات الاخرى هي ان القيمة الغذائية المثالية تتاثر فقط بواسطة محتوى الاحماض الامينية المحدودة ولا تعطي تغيرات في أي من الاحماض الامينية الاساسية لا تعطي تغير في الحامض الاميني المحدود، تحطيم اللايسين في الحليب بسبب تفاعلات ميلارد لا يغير من قيمة الخط الكيمياوي للحليب فالاستفادة من الخط

للحامض الاميني كدليل للقيمة الغذائية للبروتينات والذي تعتمد كليا على انتخاب البروتين المثالي الصحيح.

2. التقييم الحيوي: يكتمل التحليل الكيميائي بواسطة التاليل الحيوية لكي مثل فيما اذا الاحماض الامينية المتحللة تكون متوفرة للمضم والامتصاص في الامعاء (جدول - 109).

جدول (109) الطرق المستخدمة في تقييم القيمة الغذائية للبروتينات

الطريقة الحيوية	التحليلات
1. الطرق الكيميائية	تحليل النتروجين وتحليل الاحماض الامينية
2. الطرق الميكروبيولوجية	تحليل الاحماض الامينية، الهضم بواسطة الاحياء المجهرية المحللة للبروتين مثل <i>Str.zymogenes, Tetrahymena puriformis</i>
3. الطرق الانزيمية	مستحضرات الانزيم والاحياء المجهرية المحللة للبروتين
4. اختبارات حيوية	طريقة Screening يعبر عنها PER، توازن النتروجين يعبر عنها BV, NPU، تحليل النتروجين غير المباشر، الحسية

نوعية البروتين: تعتمد القيمة الغذائية للبروتين على قابلية الهضم ومحتوى الاحماض الامينية الاساسية، فالبروتين يحتوي كميات متوازنة ومناسبة من كل الاحماض الامينية الاساسية الذي تملك قيمة غذائية عالية بسبب الاحماض الامينية الموجودة في البروتينات بشكل مندمج الا ان استعادتها بشكل حر في الجسم وعندما البروتين يفقد واحد او اكثر من الاحماض الامينية الاساسية فان تلك الاحماض الامينية لا يمكن الاستفادة منها لتركيب البروتين فالاحماض الامينية الاساسية تعرف بالاحماض الامينية المحدودة فالبيض والحليب من البروتينات الغنية في الاحماض الامينية الاساسية فان تلك الاحماض الامينية يمكن قياسها أو تقديرها بالطرق التالية:

1. معامل قابلية الهضم: وهي النسبة المئوية من النتروجين الذي يتص من القناة الهضمية ونتروجين الفضلات الذي يقدر بعد حفظه بشكل غذاء خالي من البروتين حيث يغذى مع كمية معلومة من البروتين المختبر وتقدير نتروجين الفضلات.

$$DC = A - (B - C) / A \times 100$$

حيث ان DC هي نتروجين الغذاء B هي نتروجين الفضلات C هي نتروجين الفضلات الممثل.

2. الاستفادة من صافي البروتين NPU: هو النسبة المئوية من نتروجين الغذاء المستفاد منه في الجسم ويعتمد على قابلية الهضم ومحتوى الأحماض الأمينية الأساسية للبروتين، البيض والحليب تلك صافي بروتين حوالي 87,90%.

3. نسبة كفاءة البروتين PER: هي الزيادة في وزن الحيوان لكل وحدة وزن من البروتين المستهلك خلال الفترة الذي لها الجسم يعاد وزنه ثانياً ويكون للحليب والبيض هو 3,5,3,9.

4. القيمة الحيوية BV: هي النسبة المئوية من النتروجين الممتص في الجسم حيث يقدر نتروجين الادرار والفضلات بعد التغذية على غذاء خالي من البروتين لمدة يومين للحصول على كميات من نتروجين الفضلات ونتروجين الادرار ثم يغذى مع كمية معلومه من البروتين ثم تقدير النتروجين في الادرار والفضلات ثانياً.

$$BV = A - (B - C) - (D - E) / A - (B - C) \times 100$$

حيث ان A هو نتروجين الغذاء، B هو نتروجين الفضلات، C هو نتروجين الفضلات الممثل، D هو نتروجين الادرار، E هو نتروجين الادرار الداخلي.

يحتوي البروتين عالي القيمة الغذائية كميات مناسبة من الأحماض الأمينية الأساسية بعد الهضم والامتصاص فان تلك الأحماض الأمينية تدخل الدم بسرعة نسبية لكي تكون ببتيدات فالقيمة الحيوية للحليب هي 84%، الطبخ وعمليات التصنيع تحسن من القيمة الغذائية بسبب تغيرات في سرعة امتصاص الأحماض الأمينية في القناة الهضمية ومعامل قابلية الهضم هو 0,96 وان القيمة الحيوية للكيزين في حليب البقر هو 0,8، ان PER يساوي 3,2-3,4، وهناك ادله حيوية هي القيمة الحيوية biological value BV، معامل قابلية الهضم CG، coefficient of digestibility، صافي البروتين NPU، net protein utilization ومعدل كفاءة البروتين protein efficiency ratio, PER وتختلف القيم بسبب اختلاف البروتين الكلي وتناول الطاقة، البروتينات الفردية والكيزين وبروتينات الشرش هي ضرورية للأحماض الأمينية الأساسية لانها تجهز بروتين عالي النوعية، فالكيزين غني في التايروسين، الفينيل الانين والسستائين والمثيونين الموجود بتركيز مرتفع في بروتينات الشرش (جدول-100)،

وبروتينات حليب الام افضل في تغذية الاطفال بسبب سهوله قابلية الهضم وقابلية الامتصاص في القناة الهضمية وحليب الام منخفض جدا في محتوى البروتين لذلك لا يعزى الى الحمل الكلوي، حليب الابقار مرتفع في تركيز الكيزين. تخفيف حليب الابقار باطاء او المعاملة الحرارية غير الكاملة لتوفير بروتينات الشرش الذي تزيد من قابلية الهضم ومثياه في الجسم. بعض الافراد لديهم الحساسية تجاه بروتينات حليب الابقار وتختلف البروتينات في حليب الام والابقار وسبب الاختلافات هو في الفا - اس - 1 - كيزين الذي يكون شائع في حليب الابقار ولا يوجد في حليب الماعز والام سبب حساسية لحليب الابقار وتستعمل طريقة بيولوجية لتقييم نوعية البروتين حيث القيمة الحيوية وقابلية الهضم

جدول (100) محتوى الاحماض الامينية في بروتينات الحليب (ملغم اغم).

FAO	بروتين شرش	كيزين	بروتين كلي	حامض اميني
4.0	6.2	6.1	6.1	الانين
7.0	12.3	9.2	10.0	ليوسين
5.5	9.1	8.2	8.3	لايسين
3.5	2.3	2.8	2.7	مثيونين
3.5	3.4	0.3	0.9	سستين
6.0	4.4	5.0	4.9	فنيل الانين
6.0	3.8	6.3	5.8	تيروسين
4.0	5.2	4.9	4.9	ثريونين
1.0	2.2	1.7	1.7	تربتوفين
5.0	5.7	7.2	6.9	فالين

ان الحقيقية True digestibility, TD وصافي مجال الاستفادة يمكن تقديرها فأن القيمة الحيوية هي نسبة النتروجين الممتص بينما NPU هو نسبة النتروجين الملهضوم الذي يحجز في الجسم ( جدول -111).  $NPU = BV \times TD$  ومن الطرق الحيوية الذي تستعمل على نطاق واسع في تقدير كفاءة البروتين، فأن PER هي الوزن الذي يحصل عليه الحيوان المثالي المشتق بواسطة تناول البروتين، الكيزين يظهر كفاءة قليلة من الاحماض الامينية الحاوية كبريت مثل السستين، السستائين والمثيونين فالمطلبات من الاحماض الامينية الكبريتية منخفضة من 2,3-3,5 غم\100 غم بروتين ويحتوي بروتين الشرش تراكيز عالية من الاحماض الامينية الاساسية مقارنة مع الكيزين فالبروتينات ذو

القيمة الحيوية المنخفضة يمكن زيادتها للمحافظة على توازن النيتروجين والنمو بواسطة اضافة كمية قليلة من البروتينات الحيوانية ذو القيمة الغذائية العالية ويمكن تقليل متطلبات البروتين بواسطة التغذية على الكربوهيدرات والدهون لأن الكربوهيدرات والدهون تحجز البروتينات من التمثيل لانتاج الطاقة وتزداد المتطلبات الغذائية للبروتين مع انخفاض قابلية الهضم للبروتين بسبب اعاقا امتصاص او نقص الاحماض الامينية الاساسية حيث تزداد

جدول(111) القيمة الحيوية وقابلية الهضم الحقيقية ومعدل كفاءة البروتين في بروتينات الحليب

البروتين	القيمة الحيوية	TD	PER
الكيزين	0.80	0.97	2.5
بروتين الشرش	1.00	0.97	3.0
البروتين الكلي	0.88	0.98	2.7

الحاجة للبروتين بواسطة حوالي 14 غرام/يوم في نهاية مرحلة الحمل وحوالي 25 غرام/يوم في السنة اشهر الاولى من الحلب لكي تستطيع ان تستبدل حوالي 10 غم من البروتين/يوم والمحافظة على توسع الغدد اللبنية، الاطفال الرضع يحتاجون نسبة عالية من البروتين لكل كغم من وزن الجسم مقارنة مع الشباب لان كمية كبيرة من البروتين تترسب في الجسم ولها علاقة بنمو الخلايا وجزء من الانزيمات التي تسيطر على عدد من عمليات التمثيل، الحيوانات لا تستطيع بناء أو تركيب البروتين من امركبات غير العضوية البسيطة، بل تكون مشتقة من بروتينات الغذاء، حيث تتركب البروتينات من عدد كبير من امركبات الحاوية نيتروجين الذي تعرف بالاحماض الامينية، حيث يحدث ارتباط الاف من الاحماض الامينية لتكوين البروتين وهناك 18 حامض اميني مهمة في التغذية وثمانية منها يجب ان تجهز للجسم بكميات مناسبة (جدول -112) الذي يبين الكميات والمتطلبات من الاحماض الامينية الاساسية في بعض الاغذية (غرام\100 غم)، الاحماض الامينية الاخرى يحتاجها الجسم الا انه عندما تكون غير متوفرة في الغذاء فإن الجسم يستطيع تكوينها من الاحماض الامينية الاخرى، المهستدين يكون اساسي لتغذية الاطفال الرضع لذلك يجب ان يجهز هم بالغذاء ومن الصفات الرئيسية للموقع الغذائي خلال فترة نمو الحيوانات اللبنية في الغذاء لانه خلال تلك الفترة يحصل نمو ونضوج الانسجة الذي تخلق زيادة الطلب للاغذية الاساسية وبنفس الوقت هناك مناعة للحليب لاخذ وتناول الاغذية بسبب عدم نضج الكبد والكلى وكلاهما يلعب دور مهم في تثليل وتهيج عمليات الهضم فإن تتركيب الحليب لاي



حيوان لبون هو دليل معروف لمتطلبات الرضع، حيث توجد هناك تباينات كبيرة في تركيب حليب الاجناس المختلفة (جدول -113)، ان تركيب الحليب للاجناس المختلفة يمثل التركيب الاقل للمتطلبات الغذائية خلال فترة الولادة لتلك الاحماض الامينية وهناك علاقة بين سرعة النمو للرضيع والكثافة الغذائية (جدول-114)، أي كمية الغذاء الاساسي لوحدة الطاقة

جدول(113) الكمية والمتطلبات من الاحماض الامينية الاساسية في بعض الاغذية (غم\100غم)

حماض اميني	متطلبات يومية	حليب	لحم	بيض	ذره	رز	حنطة
Try	0.5	1.44	1.4	1.5	0.7	1.2	1.2
Ile	1.4	4.5	6.0	3.7	4.0	4.7	4.0
Leu	2.2	10.0	8.0	9.2	12.7	8.4	7.0
Lys	1.6	8.0	10.0	7.0	2.7	3.4	2.7
Met	2.2	3.4	4.4	6.2	3.4	2.9	4.3
Phe	2.2	5.0	5.0	6.3	4.5	4.7	5.1
Thr	1.0	4.7	5.0	4.3	4.1	3.6	3.3
Val	1.6	7.0	5.0	7.2	5.3	6.3	4.3

فالعلاقة تكون خطية بين النسبة المئوية لطاقة البروتين في الحليب وسرعة نمو الرضيع معبر عنها لوغاريتم لعدد الايام المضاعفة لوزن الرضيع، منتجات الالبان تلعب دوراً أساسياً في التغذية البشرية، حيث تكون بروتينات الحليب 20-30% من البروتينات الغذائية الكلية ويعتبر الحليب واحد من الاغذية الكاملة حيث يمكن استعمال منتجات الالبان المختلفة في التغذية البشرية بدون أخذ محاسن المحتوى

جدول(114) تركيب الحليب(%) للحيوانات اللبونه المختلفة وسرعة نمو الرضيع (يوم).

المكونات	حوت ازرق	انسان	ماعز	ابقار	جاموس	فيل	اغنام	فأر
بروتين كلي	10.9	0.9	2.9	3.4	3.8	4.9	5.5	8.4
كيزين %	66.0	30.0	86.0	80.0	82.0	39.0	84.0	76.0
دهن	42.3	3.8	4.5	3.7	7.4	11.6	7.4	10.3
لاكتوز	1.3	7.0	4.1	4.8	4.8	4.7	4.8	2.6
رماد	1.4	0.2	0.8	0.7	0.8	0.7	1.0	1.4
يوم لزيادة الوزن	10	180	12	47	-	-	10.0	6.0

للمواد الأساسية حيث تعتبر منتجات الالبان مصدر دعم عالي لعدد من الاغذية في مناطق مختلفة في العالم ولما نقشة اهمية البروتينات للتغذية وتطوير ونمو الطفل الرضيع لابد من طرح عدد من الاسئلة هي:

1. هل هناك فروقات بخصوص المكونات المختلفة للحليب مثل بعض المكونات الاكثر تخصص لكل جنس واذا كانت هناك؟ هل هب اكثر حساسية لتطوير حياة الرضيع؟
2. هل ان الحليب يظهر كمصدر غذائي وخلال أي عمر يكون غذاء امثل وهل منتجات الالبان ذات قيمة غذائية عالية في غذاء الانسان؟
3. ماذا تعرف عن قابلية ثبات تركيب الحليب وما هي التغيرات الفسيولوجية في تركيب الحليب
4. ماذا تعرف عن العوامل البيئية المختلفة وتأثيرها على تركيب الحليب مثل الادوية ومواد التلوث وتلوث البيئة؟
5. ما هي اقسام البروتينات في الحليب وما هو دور كل منها في التغذية؟

تعتبر البروتينات في الحليب مصدر غذائي اساسي بسبب وجود الاحماض الامينية الأساسية الضرورية لتكوين بروتين جديد خلال فترة النمو السريع بعد الولادة، فالحليب يحتوي كميات من البروتينات تتباين في تركيزها بين 1 أو 20% وهناك تباين في عدد ونوع البروتينات الموجودة في الحليب من الاجناس المختلفة، فأن بروتينات الحليب تحتوي كيزينات وهي بروتينات الحليب الرئيسية الذي تكون مشتقة من الدم مع عدد من البروتينات غير الكبريتية الذي تتركب في الغدد اللبنية وتظهر في الحليب وتسمية البروتينات مبني على اساس صفات بروتينات حليب الابقار والجاموس، فالحليب يحتوي خليط غير متجانس من البروتينات والذي يمكن فصلها بطرق مختلفة.

**أهمية الكيزين في التغذية:** الكيزينات هي تلك البروتينات الذي تحتوي فسفور وهناك فروقات في الكيزين بين الانواع المختلفة من الاجناس فأن كيزين حليب الانسان شائع في بيتا - كيزين بينما الفا - اس - 1 - كيزين شائع في حليب الابقار والجاموس ذلك يعني ان محتوى الفوسفوبروتين الكلي من حليب الانسان هو حوالي 1\7 من كيزين حليب الابقار والجاموس ومحتوى بيتا - كيزين يمثل حوالي 1\2 كيزين حليب الابقار، الوظيفة الأساسية للكيزين هي تغذية الطفل الرضيع، هذا ليست دورها كمصدر للاحماض الامينية فحسب، بل كذلك نتيجة دورها كمصدر للكالسيوم والفوسفات غير العضوية، حبيبات الكيزين الحاوية فوسفات الكالسيوم تجعل محتوى الكالسيوم والفوسفات غير العضوية في الحليب

مرتفع مما يتوقع زيادة قابلية ذوبانها كيميائياً وفيزيائياً في الحليب وتكوين الخثرة هو وظيفة فسيولوجية للهضم ولتسهيل عمل الانزيمات لهضم البروتين في الرضيع الجديد، هناك فروقات فيزيوكيميائية بين كيزين حليب الانسان وحليب الابقار والجاموس ناتج عن صفات تكوين الخثرة في المعدة، حبيبات الكيزين في حليب الانسان اصغر من حليب الابقار والجاموس، يملك البروتين في حليب الانسان محتوى منخفض من الفسفور مقارنة الى كيزين حليب الابقار والجاموس الا انه غني في السكريات الامينية، حامض السياليك والسكريات غير الامينية المختزلة الدور الفسيولوجي للكيزين في غذاء الانسان لا يزال غير معروف لحد الآن لانه من الصعب تحليل فيما اذا تكون مستبدله للتغذية بواسطة البروتينات الغذائية الاخرى، الكيزين يلعب دوراً مهماً في توازن الفسفور في الرضيع وكذلك الشباب من الناحية الغذائية، فأن الكيزينات وظيفتها ليست كمصدر للبروتين فحسب، بل كمصدر للكالسيوم والفسفور، لا يزال لحد الآن من الصعب تقييم الوظيفة الفسيولوجية لنسب الكيزين نسبة الى مكونات البروتين الاخرى لأن البروتين غير الكيزيني أو بروتينات الشرش لها علاقة الى المتطلبات الغذائية للانسان، فأن محتوى الكيزين يختلف بالنسبة الى محتوى بروتينات الشرش عندما يقارب حليب اجناس مختلفة، حليب الانسان يكون منخفض في محتوى الكيزين ومرتفع في محتوى بروتينات الشرش حيث تمثل مكونات الكيزين 40% من البروتينات في حليب الانسان بينما بروتينات الشرش تمثل 60% الا ان التحليلات الحديثة وجدت ان محتوى الكيزين اقل من 20% وهذا بسبب الطرق المستعملة في التقدير الكمي لكيزين وان القيمة 4% بسبب ترسيب مشترك لاجزاء البروتين الاخرى. محتوى النتروجين لبروتينات الشرش المختلفة والكيزين تقدر بواسطة طرق معينة ثم تطرح محتويات بروتينات الشرش المختلفة من محتوى النتروجين الكلي (جدول 115). يلاحظ من الجدول أعلاه بأن محتوى السستين يكون منخفض في الكيزين مما يعطي نسبة ميثونين الى سستين من 2-3 مرات اكثر من بروتين الحيوانات الاخرى واكثر من 7 مرات من كيزين حليب الانسان ويملك حليب الانسان نسبة ميثونين الى سستين اقل او قريبة من 1، هذا بسبب ارتفاع محتوى بروتينات الشرش مع انخفاض محتوى الكيزين، يحصل فقد في النشاط الانزيمي للأطفال لتحويل الميثيونين الى سستائين الذي يجعل السستائين او السستين احماض امينية اساسية، فقد السستين في الكيزين يعتبر مساوئ غذائية للبروتين ومحتوى السستين في الحليب مشتق من بيتا جدول (115) محتوى الاحماض الامينية في الكيزين وبروتينات الشرش (ملغم اغم نتروجين كلي).

حامض اميني	حليب ام	كيزين	بروتين شرش	بيض	لحم ابقار	حنطة	فول صويا
Ile	254	345	476	393	301	204	284
Leu	471	607	736	551	507	417	486
Lys	337	518	704	436	556	179	399
Met	78	178	151	210	119	94	79
Cys	114	23	174	152	80	159	83
Phe	171	334	224	358	275	282	309
Tyr	223	371	214	260	225	187	196
Thr	228	297	527	320	287	183	241
Try	-	103	147	93	70	68	80
Val	296	430	449	428	313	276	300
Arg	171	239	175	381	395	288	452
His	114	186	144	151	213	163	158
Ala	166	196	341	370	365	226	266
Asp	451	455	766	601	562	308	731
Glu	1000	146	1231	796	955	1866	1169
Gly	98	126	126	207	304	245	261
Pro	513	738	450	260	236	621	343
Ser	228	385	374	478	252	287	320

لاكتوكلوبولين والفا لاكتالبومين ومن الصفات الملحوظة للحمض الاميني للكيزين هي ارتفاع الليوسين واللايسين والثريونين حيث تقدر بعضها بنصف المحتوى في بروتينات الشرش، محتوى الاحماض الامينية العطرية مثل فنيل الانين والتيروسين منخفض نسبيا في بروتينات الشرش لان الرضيع الجديد لديه القابلية لتمثيل تلك الاحماض الامينية ويعتبر الكيزين بروتين مثالي لسنوات عديدة في تقييم القيمة الغذائية للبروتينات مثل تقدير PER, NPU, BU والمعروف بان الكيزينات هي بروتينات مثالية من الناحية الغذائية مقارنة الى البروتينات الحيوانية الاخرى كالبيض وبروتينات الشرش بالاضافة الى البروتينات النباتية مثل بروتين فول الصويا بسبب قيمتها الغذائية العالية فالاحماض الامينية الحاوية كبريت تكون محدودة لذلك فان الكيزين بعض الاحيان يدعم بالأمثيونين عندما يستعمل كبروتين مثالي.

**أهمية بروتينات الشرش:** الشرش منتج عرضي عالي القيمة الغذائية الذي يحتوي 6% بروتين، بروتينات الشرش مثل بروتين غير كيزيني بالاضافة الى اقسام واجزاء من الكيزينات الذي تبقى ذائبة عندما الكيزين يترسب انزيميا بواسطة المنفحة او بواسطة التحميص وهي خليط غير متجانس اكثر من الكيزينات وتختلف كميات بروتينات الشرش في الحليب مع اختلاف الاجناس، بعض بروتينات الشرش تلعب دوراً مهماً من الناحية

الفسولوجية والكيمياء الحيوية مثل اللاكتوفيرين الذي يرتبط مع الحديد، الفـ لاكتالبومين هو احد مكونات انزيم تركيب اللاكتوز lactose synthetase، اللايزوزيم وهو الانزيم الذي يحطم جدار الخلايا البكتيرية بينما بيتا لاكتوكلوبولين من البروتينات السائدة في شرش الابقار والجاموس الا انه لا يزال الدور الفسولوجي له غير معروف لحد الآن، عند مقارنة القيمة الغذائية لبروتينات حليب الانسان مع البروتينات الاخرى وجد ان هناك فروقات في تركيب بروتين حليب الابقار والجاموس ثم الانسان (جدول -116)، بروتينات الشرش ذو تركيز مرتفع من الاحماض الامينية الاساسية مقارنة مع الكيزينات حيث ان القيمة الحيوية لبروتينات الشرش قريبة الى 1 بينما القيمة الحيوية للكيزين هي 0,8، الانخفاض بسبب نقص الكبريت في الكيزينات بينما بروتين الشرش يحتوي زيادة من الاحماض الامينية الحاوية على الكبريت فان ارتباط الكيزين مع بروتينات الشرش في الحليب فان بعضها يكون مكمل للاخر فالقيمة الحيوية لبروتينات الحليب الكلية تعتمد على الكمية النسبية للبروتينات الفردية الذي يحتويها البروتين وبروتين الحليب للابقار يحتوي اربعة اجزاء كيزين وجزء واحد بروتين شرش حيث تكون القيمة الحيوية له حوالي 0,88.

جدول(116) تركيب بروتين الشرش في حليب الابقار والام.

البروتين	حليب الام	حليب ابقار
الفالاكتالبومين	1.6	0.9
بيتا لاكتوكلوبولين	-	3.0
لاكتوفيرين	1.7	0.012
لايزوزيم	0.4	0.001
البومين المصل	0.4	0.3
كلوبولينات مناعية		
IgA	1.4	0.03
IgG	0.01	0.6
IgM	0.01	0.03

فالاختبارات الحيوية تظهر ان ارتباط او ترسيب بروتينات الشرش في الكيزين تزيد القيمة الغذائية (جدول-117)، يلاحظ بأن بروتينات الحليب تحتوي على تركيز مرتفع.

جدول (117) القيمة الحيوية، قابلية الهضم ونسبة كفاءة البروتين.

البروتين	القيمة الحيوية	قابلية الهضم	كفاءة البروتين %
الكيزين	0.80	0.97	2.5
بروتين الشرش	1.00	0.97	3.0
كيزين مع بروتين شرش	0.90	0.97	2.8
بروتين حليب كلي	0.88	0.98	2.7

للحامض الاميني اللايسين وهذه الصفة تساعد بروتين الحليب لاكمال البروتينات الاخرى مثل بروتينات الحيوي ومعظم الاغذية من اصل نباتي الذي تملك محتوى منخفض من هذه الاحماض الامينية الا ان اللايسين في البروتينات يتأثر بالمعاملات الحرارية وخاصة بوجود الكربوهيدرات بسبب ارتباط مجموعة الامين للايسين مع المجاميع المختزلة للكربوهيدرات المعروفة بتفاعل ميلارد او تفاعلات اللون الاسمر اللاانزيمية الذي تؤدي الى تكوين قاعدة شيف Schaff وهذا النوع من المركبات لا يمكن تحليله بواسطة انزيمات الهضم مما يجعل اللايسين لا يستفاد منه بالجسم وهذا التفاعل يحدث خلال التعقيم للحليب في القناني وكذلك خلال الخزن الطويل للحليب المعقم بدرجة حرارة الغرفة فإن تفاعل ميلارد يحدث خلال التسخين والخزن للحليب السائل الذي فيه اللاكتوز يتحلل انزيميا الى الكلوكوز والكاللاكتوز ويحصل فقد 40% من اللايسين خلال التبخير والتجفيف بالرداذ للحليب الكامل كما ان نقص اللايسين يمكن ان يكون بسبب التداخل بين البروتينات نفسها بسبب الحرارة مما يؤدي الى تكوين lysino-alanine في سلاسل الببتيد، معظم البروتينات تتركب من 21 حامض اميني وخلال عملية الهضم لبروتينات الغذاء تتحطم الى مكوناتها من الاحماض الامينية بواسطة نشاط الانزيمات حيث مقتص الى مجرى الدم ومن ثم تنقل الى الانسجة ومن ثم يعاد بناؤها للمرة الثانية للنمو والمحافظة على البروتينات في العضلات، لجلد والجسم فالجسم يستطيع تركيب 12 من الاحماض الامينية الذي يحتاجها الا انه يحتاج 8 احماض امينية بينما الاخرى تكون اساسية الذي يجب ان يحصل عليها من بروتين الغذاء (جدول-118)، تختلف بروتينات الغذاء في قيمتها الغذائية طبقا لكميتها الاساسية التي يحتاجها الجسم وتقدر بواسطة تركيب الاحماض الامينية على شرط ان تكون تلك البروتينات مهضومة كليا في الجسم حيث تقدر بواسطة تركيب الاحماض الامينية على شرط ان تتم عملية التحليل الكيماوية والميكروبيولوجية للاحماض الامينية المتحللة من البروتين تقدر نوعية البروتين بواسطة اختبارات حيوية حيث تقدر القيمة الحيوية وقابلية الهضم الحقيقية للبروتين، فإن القيم

جدول (118) القيم المثالية لتركيز بروتينات الحليب الفردية ونسبتها بالنسبة للبروتين الكلي.

البروتين	تركيز غمًا لتر	% من البروتين
بروتين كلي	1.5	1.5
كيزين	26.0	79.0
بيتا لاكتوكلوبيولين	2.5	7.5
الغالاكتالبومين	1.5	4.5
كلوبيولينات	1.0	3.0
بروتيوز - ببتون	33.0	-

لتركيز الأحماض الأمينية الأساسية في بروتين الحليب الكلي مثل الكيزين وبروتينات الشرش يمكن مقارنتها مع متطلبات الجسم من تلك البروتينات طبقا الى FAO وهذه المتطلبات تفي بالحاجة حيث ان تلك المتطلبات للكيزين الكلي اقل من 3,5-4,3 غم \ 100 غم بروتين (جدول -119).

**الاهمية الحيوية للبروتينات:** يفرز الجليب من الغدد اللبنية والذي يعتبر من الاغذية الاساسية ويعتبر الماء هو المكون الرئيسي في الحليب فهو يتراوح بين 80-88% من حجم الحليب ويعتبر الحليب غني في القيمة الغذائية فالقيمة الغذائية للبروتين تعتمد على الاستفادة من البروتينات بواسطة الجسم بعد الهضم والتمثيل، فان نوعية البروتين تقدر من التركيب الكيميائي للأحماض الأمينية وعلاقة تلك الأحماض الأمينية بمتطلبات الجسم ونوعية البروتين تقدر على اساس الأحماض الأمينية الأساسية فالتقييم النهائي للبروتينات كمواد غذائية مختلفة تعتمد على تحرير الأحماض الأمينية من البروتينات بواسطة عملية الهضم والامتصاص للأحماض الأمينية المتحررة بواسطة الأمعاء ثم الاستفادة من تلك الأحماض الأمينية لتركيب البروتينات اللازمة بواسطة الجسم، بروتين الحليب ذو قيمة غذائية عالية بسبب وجود جميع الأحماض الأمينية الأساسية.

جدول (119) القيم لتركيز الأحماض الأمينية الأساسية (غمًا لتر) في بروتينات الحليب

أحماض أمينية	بروتين كلي	كيزين	بروتين الشرش	FAO
Lle	6.1	6.1	6.2	4.0
Leu	10.0	9.2	12.3	7.0
Lys	8.3	8.2	9.1	5.5
Met	2.7	2.8	2.3	3.5

FAO	بروتين الخرش	كيزين	بروتين كلي	احماض امينية
3.5	3.4	0.4	0.9	Cys
6.0	4.4	5.0	4.9	Phe
6.0	3.8	6.3	5.8	Tyr
4.0	5.2	4.9	4.9	Thr
1.0	2.5	1.7	1.7	Try
5.0	5.7	7.2	6.9	Val

توفر الاحماض الامينية من بروتينات الحليب: من الضروري تقدير الحد الأدنى من المتطلبات الأساسية للاحماض الامينية بواسطة الاجناس البشرية ثم معرفة تلك المتطلبات التي تفي بالحاجة من بروتينات الحليب (جدول-120) وعندما تتفاوت متطلبات الاحماض الامينية مع توفر تلك الاحماض الامينية من بروتينات الحليب كمصدر لها، فإن بروتين حليب البقر يكون كافي لتجهيز كل الاحماض الامينية الذي تفي بالمتطلبات للاحماض الامينية الأساسية اللازمة للكائن البشري، بعض الاحماض الامينية الأساسية مثل الليوسين، الايزوليوسين، اللايسين، الفنيل الانين، التبروسين، الثريونين ثم الفالين الموجودة في بروتينات حليب البقر بمستوى عالي بالنسبة الى متطلبات الانسان (جدول -121).

جدول(120) الحد الأدنى من المتطلبات للاحماض الامينية الأساسية (ملغم/كغم من وزن الجسم/يوم).

الطفل الرضيع	المرأة	الرجل	احماض امينية
90.0	5.2	10.4	Ile
-	7.1	9.9	Leu
90.0	3.3	8.8	Lys
90.0	3.3	13.3	Phe
-	15.6	15.5	Tyr
85.0	4.7	13.2	Met
-	0.5	-	Cys
60.0	3.5	6.5	Thr
30.0	2.1	2.9	Try
85.0	9.2	8.8	Val



جدول (121) القيم المختلفة للبروتين في عدد من الاغذية.

المنتج	قابلية الهضم	القيمة الحيوية	NPU	PER
حليب ابقار	96.0	85.0	90.0	3.2
حليب فرز مجفف	97.0	85.0	-	-
لحم بقري	97.0	74.0	76.0	2.4
جبن جدر	98.0	75.0	69.0	2.5
لحم دجاج	93.0	75.0	-	-
بيض دجاج	97.0	99.0	95.0	4.2
سمك	95.0	85.0	85.0	3.1

### تأثير المعاملات الحرارية المختلفة على نوعية بروتينات الحليب الغذائية

وفر الاحماض الامينية وبروتينات الحليب تتأثر بواسطة بعض المعاملات الحرارية التي يتعرض لها الحليب خلال عمليات التصنيع المختلفة وتأثيرها على القيمة الحيوية لبروتينات الحليب (جدول-122)، القيمة الحيوية للحليب الخام تقل بعد المعاملة وأكثر تأثير يحدث في الحليب المعقم، فان انخفاض النوعية الغذائية للحليب بواسطة المعامله الحرارية يسبب عدم توفر الحامض الاميني اللايسين في بروتينات الحليب، فالفقد في القيمة الغذائية مرتبط مع تداخل المجموعة الامينية لللايسين مع اللاكتوز في تفاعل ميلارد الذي ينتج في عدم توفر اللايسين المرتبط (جدول -123).

جدول (122) تأثير المعاملة الحرارية على القيمة الحيوية لبروتينات الحليب.

نوعية الحليب	القيمة الحيوية	نوعية الحليب	القيمة الحيوية
حليب خام	84.0	حليب مكثف	85.0
حليب مبستر	84.0	حليب مجفف بالرداذ	84.0
حليب معقم	79.0	حليب مجفف بالاسطوانات	83.0
حليب مبخر	82.0		

جدول (123) توفر اللايسين (غم/غم نيتروجين) في البروتينات بعد المعاملات الحرارية المختلفة.

نوع الحليب	محتوى اللايسين	نوع الحليب	محتوى اللايسين
حليب طازج	8.3	حليب مجفف بالرداذ	8.0
حليب مبخر	7.6	حليب مجفف بالاسطوانات	7.1
حليب مجفف محروق	6.2	= = = منخفض النوعية	6.8

تقييم القيمة الحيوية لبروتينات الحليب من تقدير اللايسين المتوفر عندما الحليب يعرض الى معاملات حرارية مختلفة حيث ان بروتينات الحليب طرأت عليها تغيرات ويعتبر الحليب كمصدر غني للبروتين في التغذية سبب انخفاض تكاليف انتاجه مقارنة الى البروتينات الاخرى المساوية له في النوعية الغذائية ويعتبر الحليب الفرز الجاف كمصدر لتوفر البروتين بسعر رخيص.

التغيرات خلال هضم البروتين: يحصل تحويل البروتينات في الغذاء الى الاحماض الامينية المكونة لها الذي تدخل مجرى الدم لايصالها الى خلايا النمو لتكوين البروتينات الذي يحتاجها الجسم أي نقص في البروتين او اضطراب في مثيل البروتين الذي يخفض مقاومة الجسم للأمراض والمتطلبات اليومية من البروتين هي 0,9 غرام/كغم من وزن الجسم، القيمة الغذائية للبروتين تحدد بكمية الاحماض الامينية الاساسية الموجودة بكمية اقل من اللازم، فأن الحليب يملك كمية عالية من اللايسين الا ان الرز والحنطة لا تفي بالمتطلبات الاساسية، نقص البروتين في الغذاء يؤدي الى مرض سوء التغذية الذي يعرف Kwashiorkor التي توجد في اطفال افريقيا والهند وهو يحدث عندما الطفل الاول يقطع مباشرة على اغذية منخفضة من البروتين ومرتفعة الكربوهيدرات، نقص توازن النيتروجين ناتج عن زيادة في عملية هدم بروتين الخلايا الذي يحصل بعد فقد ترسيب الدهن لان تحطيم البروتين للانسجة يخفض بروتين الجسم بواسطة اكثر من 25% وناتج عن انخفاض في كتلة الخلية مما يقلل حجم السائل الخلوي، فأن فقد البروتين يسبب هزل مع فقد الوزن ثم ضمور او توقف نمو الامعاء، الكبد، القلب والعضلات بسبب هدم بروتين الخلايا فأن فقد وزن العضلات، القلب، الكبد يصل الى 30، 50، 60% على التوالي مما يحصل توقف نمو الجلد الذي يصبح نحيف ورقيق ومتعرج ومتشقق بسبب تأثيرها على عملية الهضم والامتصاص مما يخفض افراز الهرمونات ويسبب انخفاض التكاثر وافراز الحليب وزيادة حامض اليوريك كما يسبب فقر الدم وضعف مناعة الجسم من الامراض.

## المراجع

1. Ganguli, N.C. (1974). Milk Proteins. Indian Council of Agricultural Research, New Delhi.
2. Walstra, P. and Jenness, R. (1984) Dairy Chemistry and Physics, John Wiley and sons, New York.
3. Fox, P.F. and McSweeney, P.L.H. (1998) Dairy Chemistry and Biochemistry, Blackie Academic and Professional, London.
4. Gardner, J.A. & Fox, F.W. (1925). The Practitioner, 114:158.
5. Anantakrishnan, C.P. ; Dastur, N.N. & Kothawala, Z.R. (1943). Indian J. Vet. Sci., 13: 297.
6. Webb, B.H. & Johnson, A.H. (1965). Fundamentals of dairy Chemistry, AVI publ. P.54.
7. Smith, G. (2003) Dairy processing: improving quality. CRC press, Washington, Dc.
8. Mehra, Rr. ; O, brein, B. ; Connolly, J.F. and Harrington, D. (1999) Seasonal variation in the composition of Irish manufacturing and retail milk, 2. Nitrogen fraction. Irish J. Agri. Food Res. 38:65-74.
9. Akerstrom, B. ; Flower, D.R. & Salier, J.P. (2000) Lipcalin 2000 Biochem. Biophys. Acta 1482: 1-356.
10. Berliner, L.J. , Meinholtz, D.C. , Hirai, Y. et al (1991) Functional implication resulting from disruption of the calcium binding loop in bovine  $\alpha$ -lactalbumin. *J. Dairy Sci.*, 74, 2394-2402.
11. Holt, C. (1994). The biological function of casein, in Yearbook 1994, The Hannah Institute. Ayr, Scotland, pp.60-68.
12. Rowland, S.J. (1938a) J. Dairy Res. 9:30.
13. Rowland, S.J. (1938b) J. Dairy Res. 9:42.
14. Hariand, H.A. ; Coulter, S.T. and Jenness, R. (1955). J. Dairy Sci., 38:858.
15. Sen, K.C. & Dastur, N.N. (1947). Proc. 11<sup>th</sup> Int. Cong. Pure & Applied Chem., London, 3:271.
16. Parkash, S. and Jenness, R. (1969) Dairy Sci. Abst.

- 17.Linderstrom-Lang,K. & Kodama,S. (1925) C.r. Trav.Lab. Carlsberg,16:-Linderstrom-Lang,K.(1929)C.R.Trav.Lab. Carlsberg,17:9.
- 18.Thompson,M.P.(1964) J.Dairy Sci. 47:1,261.
- 19.Jenness,R. & Patton,S. (1959).Principles of Dairy Chemistry,John Wiley & Sons,USA,p.101.
- 20.Kiddey,C.A. (1964) J. Dairy Sci. ,47:510.
- 21.Larson,B.L. & Jenness ,R. (1956) J.Dairy Sci. ,38:313.
- 22.Lindqvist,B.(1963) Dairy Sci. Abst. 25:257,299.
- 23.Gordon,W.G.;Semmett,W.F. ;Cable ,R.S. & Morris ,M. (1949) J. Amer. Chem. Sci. ,71:293.
- 24.Ganguli,N.C. (1968 a).Indian J.Vet. Sci. ,38: 1
- 25.Jolles,P. ;Alias,C. & Jolles,J. (1962a)Archs. Biochem. Biophys. ,98:36.
- 26.Jolles,P. ;Alias,C. & Jolles,J. (1962b) Biochem. J. , 84:71.
- 27.Manson,W. (1959)Nature ,Land,184:1,393.
- 28.Ganguli, N. C. & Prabhakaran ,R.J. & Iva,K.K.(1964) J.Dairy Sci. ,47:13.
- 29.Sanger,F. (1945)Biochem. J..39:507
- 30.Manson,W. (1961)Archs Biochem. Biophys. ,95:336.
- 31.Gotischalk,A. (1960) The Chemistry & Biology of sialic acids & related substances.Cambridge University press.
- 32.Waugh,D.P. & ;Lunwin ,,M. ; Gillepic ,J.M.; Melton,B.;Foley , M. & Kleiner,E.J. (1962) J.Am. Chem. Soc. ,84:929.
- 33.Trucco,R.E. & Caputto,R. (1954) J.Biol. chem. ,206:901.
- 34.Cayen,M.W. ; Henneberby ,G.O. & Baker,B.E. (1962) J.Dairy Sci. 45: 706.
- 35.Marier,J.R.;Tessier,H. & Rose,D. (1963) J. Dairy Sci. ,46:373
- 36.Zittle,C.A. & Custer,I.H. (1965)J.Dairy Sci. ,49:788.
- 37.Swaigood ,H.E.(1975)Methods of Gel electrophoresis of milk proteins ,American Dairy Science Association ,Champaign
- 38.Blumberg,B.S. & Tombs,M.P. (1958)Nature ,181:683 ,Il,pp.33.
- 39.Thompson,M.P.; Kiddy,C.A. ;Peppier,L. & Zittle ,C.A. (1962)
- 40.Nature 195:1001

41. Grosclaude, F. ; Pujolle , J. ; Garnier, J. & Ribadeau Dumas, B. (1966)
42. Ann. Biol. Anim. Biochim. Biophys. , 6:215.
43. Grosclaude, F.; Mach, M.F. ; Mercier, J.C. ; Bonnemaire , J. & Tessier, J.H. (1976) Am. Genet. Sel. Anim. , 8:1981.
44. Grosclaude, F.; Jourdrier, P. & Mahe, M.F. (1979) J. Dairy Sci. , 46:211.
45. Aschaffenburg, R. (1961) Nature , 192:431.
46. Aschaffenburg, R.; Sen, A. & Trompson, M.P. (1968) Com. Biochim. physiol. , 28:177.
47. Schmidt, D.G. (1964) Biochem. Biophys. Acta, 90:411.
48. Neelin , J.M. (1964) J. Dairy Sci. , 47:506.
49. Woychik, J.H. (1964) Biochim. Biophys. Res. Commun. , 16:267.
50. Aschaffenburg, R. & Drewry, J. (1957, Biochem J. , 65:273.
51. Brunner, J.R. , Ernstrom, C.A. , Hollis, R.A. ; Larson, B.L. ; Whitney, R & Zittle , C.A. (1960) J. Dairy Sci. , 43:901.
52. Eigel, W.N., Butler, J.E., Ernstrom, C.A. et al (1984) Nomenclature of proteins of cow's milk: fifth revision. *J. Dairy Sci.* , 67 1599-1631.
53. Jenness, R. , Larson, B.L. & McMeekin , T.L. et al (1956) Nomenclature of the proteins of bovine milk. *J. Dairy Sci.* 39, 536-541.
54. Ng-Kwai-Hang, K.F. and Grosclaude , F. (1992) Genetic polymorphism of milk proteins , in Advanced Dairy Chemistry, Vol.1: proteins , (ed. F. Fox) , Elsevier Applied Science , London, pp405-455.
55. Rose, D , Brunner, J.R. , Kalan, E.B. et al (1970) Nomenclature of the proteins of cow's milk: 3<sup>rd</sup> Rev.. *J. Dairy Sci.* , 53 , 1-17.
56. Thompson, M.P., Tarassuk , N.P. Jenness , R. et al (1965) Nomenclature of the proteins of cow's milk , 2<sup>nd</sup> Rev.. *J. Dairy Sci.* , 48, 159-169.
57. Swaisgood, H.E. (1992) Chemistry of the caseins , in Advanced Dairy Chemistry , Vol.1: proteins , (ed. P.F. Fox), Elsevier Applied Science , London, pp.63-110.
58. Grosclaude, F.; Mahe, M.F. ; Mercier, J.C. & Ribadeau-Dumas, B. (1972) Eur. J. Biochem. , 26:328.

59. Grosclaude, F.; Mahe, M.F. & Ribadeau-Dumas, B. (1973) *Eur. J. Biochem.* , 40:323.
60. Brignon, G. ; Ribadeau –Dumas, B. ; Mercier, J.C. ; Pelissier, J.P. & Das, B.C. (1977) *FEBS Lett.* , 76:274.
61. Brignon, G.; Ribadeau–Dumas, B.; Grosclaude, F. & Mercier, J.C. (1970) *Eur. J. Biochem.* , 22:179.
62. Mercier, J.C.; Uro, J. ; Ribadeau Dumas, B. & Grosclaude, F. (1972) *Eur. J. Biochem.* , 27: 535.
63. Jolles, P. ; Alias, C. & Jolles, J. (1970) *Hel. Chim , Acta* , 53:1918.
64. Jandal, J.M. (1999) Effect of mastitis on milk production , composition and quality. *Bovine and ovine J.* , 20, 20-26.
65. Pyne, G.T. (1955) *Dairy Sci. Abst.* , 17:531.
66. Waugh, D.P. (1967) Milk protein seminar Cornell university.
67. Rose, D. (1965) *J. Dairy Sci.* , 48: 139.
68. Rose, D. & Colvin, J.R. (1966) *J. Dairy Sci.* , 49: 1,091
69. Morr, C.V. (1967) *J. Dairy Sci.* , 50:1,744.
70. Schmidt, D.G. (1982) Association of caseins and casein micelle structure , in *Developments in Dairy Chemistry* , Vol.1: proteins , (ed.) P.F. Fox, Applied Sci. Publishers , London , pp 61-86.
71. McMahon, D. J. and Brown , R.J. (1984) Composition, structure and integrity of casein micelles: A review. *J. Dairy Sci.* , 67, 499-512.
72. Farrell, H.M. Jr (1988) Physical equilibria: proteins , in *fundamentals of dairy chemistry* , 3<sup>rd</sup> edn (ed. N.P. Wong), van Nostrand Reinhold , New York , pp. 461-510.
73. Holt, C. (1992) Structure and stability of bovine casein micelles . *Adv. prot. chem* , 43, 63-151.
74. Rollema, H.S. (1992) Casein association and micelle formation , in *Advanced Dairy Chemistry* , Vol.1: proteins , (P.F. Fox , Elsevier Applied Science , London , pp. 111-140.
75. Visser, H. (1992) A new casein micelle model and its consequences for pH and temperature effects on the properties of milk min protein Interactions , (ed. H. Visser ) , VCH , Weinheim , pp. 135-165.

76. Waugh, D.P. (1958) *Discuss Faraday Soc.*, 65: 793.
77. Rose, D. (1969) *Dairy Sci. Abst.*, 31: 171.
78. Waugh, D.F. (1967) *Milk protein seminar*, Cornell University.
79. Waugh, D.P. & Noble, R.W. (1965) *J. Am. chem. Soc.*, 77: 311.
80. Webb, B.H., Johnson, A.H. and Alford, J.A. (1974) *Fundamentals of Dairy Chemistry*, 3<sup>rd</sup> edn., AVI publishing, Westport, CT.
81. Holt, C. and Sawyer, L. (1993) Caseins as rheomorphic proteins : Interpretation of primary and secondary structures of  $\alpha_{s1}$ -cn,  $\beta$ -cn,  $\kappa$ -cn. *J. chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 2683.
82. Fox, P.F. (1982) *Developments in Dairy Chemistry*, Vol.1: proteins, Applied Science Publishers, London.
83. Fox, P.F. (1989a) *Developments in dairy chemistry*, Vol.1: proteins, Applied Science Publishers, London.
84. Warner, R.C. (1944) *J. Am. Chem. Soc.*, 66: 725.
85. Hipp, N.J.; Groves, M.L.; Custer, J.H. & McMeekin, T.L. (1952) *J. Dairy Sci.*, 35: 272.
86. Karambelkar, P.V.; Patwardhan, V.N. & Srinivasan, A. (1950a) *Indian J. med. Res.* 38: 241.
87. Karambelkar, P.V.; Ramasarma, G.B. & Srinivasan, A. (1950b) *Arch. Biochem.*, 26: 97.
88. Ray, N.J. (1947) *Indian Chem. Soc.*, 10: 60.
89. Ernstrom, C.A. & Titsler, R.P. (1963) *Fide Webb, B.H. & Johnson, A.H. (1965 Fundamentals of Dairy Chemistry, AVI publish. & Co., USA. p. 590,*
90. Berridge, N.J. (1952a) *J. Dairy Res.* 19: 228
91. Berridge, N.J. (1952b) *Analyst Lond.*, 77: 57.
92. Gupta, S.K. & Ganguli, N.C. (1967a) *Indian J. Biochem.*, 4: 47
93. McKenzie, H.A. (1970) *Milk Proteins: Chemistry and Molecular Biology*, Vol.1, Academic press, New York. McKenzie, H.
94. A. (1971) *Milk proteins: Chemistry and molecular Biology*
95. Vol.2, Academic press, New York.
96. McKenzie, H.A. (1971)  $\beta$ -lactoglobulins, in *milk proteins, Chemistry and Molecular Biology*, Vol. II, (ed

97. H.A.McKenzie) ,Academic press,New York ,pp.257-330.
98. Hambling ,S.G. , McAlpine , A.S. and Sawyer,L.(1992)  $\beta$ -lactoglobulin ,in Advanced dairy chemistry,Vol.1: proteins,(ed. P.F.Fox),Elsevier Applied Science ,London ,pp.63-151.
99. Palmer,A.H. (1934) J.biol. chem. ,104:359.
- 100.Piez,K.A. ;Davie,E.W. ;Folk ,J.E. & Gladner.J.A. (1961) J. biol. Chem. ,236:912.
- 101.Bell,K. ;Mckenzie,H.A. & Shaw,D.C. (1968) Biochem. Biophys. Acta ,154:284.
- 102.Mawal,R.B.;Barnabas,T.& Barnabas,J. (1965) Nature ,Lond. ,205: 175.
- 103.Phillips,N.I. & Jenness ,R. (1965) Biochim. Biophys. Res. Commun. ,21:16.
- 104.Kalan,E.B. ;Greenberg,R. & Walter,M. (1967)J.Dairy Sci. ,50:949.
- 105.McMeekin ,T.L. (1967).Adv. Protein chem. ,22:55.
- 106.Swaigood,H.E.(1982)Chemistry of milk proteins ,in Developments in Dairy Chemistry ,Vol.1:proteins ,(ed. P.F.Fox),Applied Science Publishers , London,pp.1-59.
- 107.Larson,B.L. & Jenness,R. (1956) J.Dairy Sci ,38:313.
- 108.Kronman,M.J.(1989)Metal-ion binding and the molecular conformational properties of  $\alpha$ -lactalbumin.Crit. Rev. Biochem Mol.Biol.,24,565-667.
- 109.Brew,K. and Grobler,J.A.(1992).  $\alpha$ -lactalbumin ,in Advanced dairy chemistry,Vol.1:Proteins ,(ed.P.F.Fox) Elsevier Applied Science ,London ,pp.191-229.
- 110.Ebner,K.E. & Brodberg,U. (1968).J.Dairy Sci.,51:317.
- 111.Ebner,K.E. ;Denton,W.L. & Brudberg,U. (1966) Biochim. Biophys.Res. Commun. ,24:232.
- 112.de Wit ,J.N.(1989a)Functional properties of whey proteins,in Developments in Dairy chemistry,Vol.4: Functional milk proteins, (edP.F.Fox), Elsevier Applied Science ,London ,pp 285-321.
- 113.Marshall,K.R.(1982)Industrial isolation of milk proteins:whey proteins ,in Developments in Dairy Chemistry,Vol.1:Proteins (ed. P.F.Fox),Applied Science Publishers ,London Pp.339-373.



114. Morr, C.V. (1989) Whey proteins: manufacture, in Developments in dairy Chemistry, Vol. 4: functional milk proteins (ed. P.F. Fox), Elsevier Applied Science, London, pp. 245-284.
115. Muller, L.L. (1982) Manufacture of casein, caseinates and casein co-precipitates, in Developments in Dairy Chemistry, Vol. 1: proteins, (ed. P.F. Fox) Applied science Publishers, London, pp. 315-337.
116. Mulvihill, D.M. (1992) Production, functional properties and utilization of milk proteins, in Advanced Dairy Chemistry, Vol. 1: proteins, (ed. P.F. Fox), Elsevier Applied Science London, pp. 369-404.
117. Sorensen, M. & Sorensen, S.P. (1939) C.r. Trav. Lab. Carlsberg, 23:55.
118. Jacobson, C.E. (1949) C.r. Trav. Lab. Carlsberg, 26:455.
119. Armstrong, J.M.; McKenzie, H.A. & Sawyer, W.H. (1967) Biochem Biophys. Act, 147:60.
120. de Wit, J.N. (1989b) The use of whey protein products, in Developments in dairy chemistry, Vol. 4: Functional milk proteins, (ed. P.F. Fox), Elsevier Applied Science, London, pp. 323-345.
121. McMeekin, T.L. & Groves, M.L. (1963) fundamentals of Dairy chemistry, ed. Webb, B.H. & Johns, A.H., AVI publish. & Co., USA, P. 374.
122. McKenzie, H.A. (1970) Milk proteins: chemistry and Molecular Biology, Vol. 1, Academic press, New York.
123. Fox, P.F. & Flynn, A. (1992) Biological properties of milk proteins, in Advanced dairy chemistry, Vol. 1: proteins (ed. P.F. Fox), Elsevier Applied Science, London, pp. 255-284.
124. Haggarty, N.W. (2003). Milk proteins: minor proteins, bovine serum albumin & vitamin B-binding proteins. In encyclopedia of dairy sciences, H. Roginsk; J. Fuquay & P.F. Fox, ed, academic press, London, pp. 1939-1946.
125. Campbell, B. & Peterson, W.B. (1963) Dairy Sci. Abst. 25:345.

126. Larson, B.L. (1992) Immunoglobulins of the mammary secretions, in Advanced Dairy Chemistry, Vol.1: proteins, (ed. P.F.Fox), Elsevier Applied Science, London, pp.231-254.
- Hanson, L.A. (1960) Int. Archs. Allergy Appl. Immun., 17:45.
127. Muralt, G.; Von Gugler, E. & Roubt, D.L. (1964) Immuno-electroph. Analysis, ed. Grabor, P. & Burtin, P. Elsevier publ. Co. p.261.
128. Osborne, T.S. & Wakeman, A.J. (1918) J. biochem., 33:243.
129. Rowland, S.J. (1937) J. Dairy Res., 8:6.
130. Ganguli, N.C. ; Gupta, B.S. & Bhalerao, V.R. (1966) XVII Int. Dairy Congr. P.301.
131. Joshi, V.K. ; Ganguli, N.C. & Bhalerao, V.R. (1967) Indian J. Dairy Sci. 20:41.
132. Gupta, S.K. ; Ganguli, N.C. & Bhalerao, V.R. (1969a) Indian J. Dairy Sci., 22:48.
133. Gupta, S.K. ; Ganguli, N.C. & Bhalerao, V.R. (1969b) Indian J. Dairy Sci., 22:52.
134. Groves, M.L. (1966) J. Dairy Sci., 49: 204
135. Gordon, W.G.; Fiegler, J. & Basch, J.J. (1962) Naturwissenschaften, 45:340.
136. Lonnerdal, B. and Iyer, S. (1995) Lactoferrin: Molecular structure and biological function: Ann. Rev. Nutr., 15, 93-110.
137. Hutchens, T.W. and Lonnerdal, B. (1996) Lactoferrin: structure and function, Chapman and Hall, London.
138. Jandal, J.M. (1990) Lactoferrin in milk, Beverage and Food World, June Issue, India.
139. Lonnerdal, B. (2003). Lactation, in Advanced Dairy Chemistry, Vol.1, proteins 3rd edn., P.F. Fox & P.L. McSweeney, eds. Kluwer academic – Plenum press, New York, pp.449-466.
140. Groves, M.L. & Greenberg, R. (1982) Isolation, characterization & amino acid composition of a new crystalline protein, lactollin, from milk. Biochem. 2: 814-817.
141. Leeuwenhoek, A. (1964) phil. Trans, R. Soc., 9:102.

142. Wooten ,L. ;Shulze,R.A. ;Lancer,R.W. & Linder ,M.C. (1996) Ceruloplasmin is found in milk and amniotic fluid and may have a nutritional role.Nutr. Biochem. ,7: 632-639.
143. Bayless,K.J. ; Davis ,G.E. & Meininger ,G.A. (1997). Isolation and biological properties of osteopontin from bovine milk.Prot. Expr. Purif., 9: 309-314.
144. Parodi ,P.W. (1997) cow's milk folate binding protein: its role in folate nutrition.Aust. J.Dairy Techn. ,52: 109-118.
145. Strydom ,D.J. (1998) The angiogenins ,Cell Mol. Life Sci. 54: 811-824.
146. Wilson ,W.E. ;Lazarus ,L.H. & Tomer,K.B. (1989). Bradykinin & Kininogens in bovine milk.J.Biol. Chem. 265: 17777-17783
147. Patton,S. ;Carson , G.S. ;Hiraiwa,M. ;O,brein ,J.S. & Sano,A. (1997)Prosaposin ,a neurotrophic factor , presence & properties in milk.J. Dairy Sci. 80: 264-272.
148. Gobbetti,M. ;Stepaniak ,L. ; De Angelis ,M. ; Corsetti ,A. & Di Cagno ,R. (2002). Latent bioactive peptides in milk proteins: proteolytic activation & significance in dairy products <Crit. Rev. Food Sci. Nut. 42:223-239.
149. Pihlento-Leppala,A. (2003).Milk proteins: bioactive peptides ,in encyclopedia of dairy sciences ,H. Roginski ,J. Fuquay ,& P.F.Fox eds academic press ,London ,pp. 1960-1967.
150. Fitz-Gerald ,R. & Meisel ,H. (2003).Milk protein hydrolyzates & bioactive peptides ,in advanced Dairy Chemistry ,Vol.1.proteins ,3rd edn. ,P.F. Fox & P.L. McSweeney
151. Brody,E.P.(2000)biological activities of bovine glycopeptide.Brit. J.Nut. ,84 ,suppl. 1 ,S 39 –S46
152. Maubois ,J.L.; Leoni ,J. ;Trouve ,R. & Bouaallab.S.(1991) Lait ,71: 249-255.
153. Bouhallab ,S. ; Favrot ,C. & Maubois ,J.L. (1993).Growth –promoting activity of tryptic digests of caseinomacropeptide for Lactococcus lactis.Lait ,73: 73-77.

- 154.Nayak,S.K. ,Pattnalk,P. ,Arora,S. and Sindhu,J.S.(1999) Functional peptides from milk proteins.Indian Dairyman ,51,29-34.
- 155.Fox ,P.VF. (1989b) Developments inDairy Chemistry. Vol.4: functional proteins , Elsevier Applied Science Publishers ,London.
- 156.Fox,P.F. and Mulvihill,D.M.(1992) Developments in milk protein processing.Food Sci. Technol..Today ,7,152-161.
- 157.Chandan,R.C. ,(2001)Functional foods and bioactive dairy ingredients.Indian Dairyman ,53,43-54.
- 158.Fox ,P.F.(1992)Advanced Dairy Chemistry,Vol.1: Milk proteins ,Elsevier Applied Science Publishers ,London.
- 159.Kinsella ,J.E.(1984)Milk Proteins:physicochemical and functional properties.CRC Crit.Rev.Food Sci.Nutr. ,21 ,197.
- 160.Sharma,R., Saurendranath ,B. and Sharma,V. (2000) Indicators to assess the intensity of heat treatments in milk and milk products.Indian Dairyman ,52,45-52.
- 161.Jandal,J.M.(1988)Association –dissociation of milk proteins:A review ,Indian J. Dairy Sci. ,41,5-7.
- 162.Ono,T. and Obata,T. (1989)A model for the assembly of bovine casein micelles from F2 and F3 subunits.J.Dairy Res. ,56,453-461.
- 163.Tumerman ,L.& Webb,B.H. (1965in:Fundamentals of Dairy chemistry ,p.506 (ed.) B.H. Webb and A.H. Johnson ,AVI publi. & Com. ,USA.
- 164.McMeekin ,T.L. (1952).J. Milk Fd. Techn. ,15:1349.
- 165.Haller,H.S. & Paliansch ,M.J. (1957) J. Dairy Sci.,40:598.
- 166.Kenkare ,D.B. & Hansen ,P.M. (1967) J. Dairy Sci.,50:135.
- 167.Fox ,K.K. ;Harper,M.K. ;Holsinoer ,V.H. & Pallansch ,M.J. (1967) J.Dairy Sci. 50:443.
- 168.Belec ,J. And Jenness,R.(1962a) J.Dairy Sci. ,45:12.
- 169.Belec ,J. And Jenness,R.(1962b) J.Dairy Sci. ,45: 20.
- 170.Josephson ,R.V. ;Themas,E.L. ;Morr,C.V. & Coulter,S.T. (1967) J. Dairy Sci.,50:1376.
- 171.Larson ,B.L. & Rolier,G.D. (1955) J.Dairy Sci. ,38:375.

172. Della Monica ,E.B. ;Custer,J.H. & Zittle ,C.A. 1958 J.Dairy Sci. 41:465.
173. Sawyer,W.H. ;Coulter,S.T. & Jenness,R. (1963).J.Dairy Sci. 46:564.
174. Mercier,J.C. and Gaye,P.C.(1983)Milk protein syntheses ,in Biochemistry of lactation ,(ed. T.B. Mepham) ,Elsevier Amsterdam ,pp.177-227.
175. Mepham,T.B.(1987)Physiology of lactation ,open university press, Milton ,Keynes ,UK.
176. Mepham,TB., Gaye ,P. ,Martin,P. and Mercier,J.C.(1992) Biosynthesis of milk proteins ,in Advanced Dairy chemistry Vol.1:proteins(ed.P.F.Fox)ElsevierApplied Science ,London ,pp.491-543
177. Folley,S.J. (1949)Biol. Rev. ,24: 316.
178. Folley,S.J.(1961) Dairy Sci. Abst. ,23:511.
179. Larson,B.I.(1963)J.Dairy Sci. ,48:133.
180. Larson,B.I.(1969)J.Dairy Sci. ,52: 737.
181. Richardson,T. Oh,S. ,Jimenez –Flores ,R. et al (1992) Molecular modeling and Genetic engineering of milk proteins ,in Advanced Dairy Chemistry ,Vol.1: proteins, (ed. P.F.Fox) Elsevier Applied Science,London ,pp545-577.
182. Mepham ,T.B. ,Gaye,P. and Mercier,J.C. (1982). Biosynthesis of milk proteins ,in Dairy chemistry ,Vol.1: proteins,(ed. P.F.Fox),ElsevierApplied Science ,London ,pp.115-156.
183. Perlmann,G.E. (1955) Adv. Protein Chem. 10:1.
184. Burnett,G. & Kennedy,E.P. (1954) J. Biol. Chem. ,211:909.
185. Schmidt,D.G.&Davidson,H.M.(1956).Biochem.Biophys. Acta,19:116.
186. Sundararajan,T.A. ;Sampath Kumar ,K.S. & Sarma,P.S. (1957) biokhimiya ,22: 135.
187. Sundararajan,T.A. ;Sampath Kumar ,K.S. & Sarma,P.S. (1958) Biochim.biophys. Acta ,29:449.
188. Avis,P.G. ;Bergel,F. & Bray,R.C. (1955)J. Chem. Soc. P:1100.
189. Avis,P.G. ;Bergel,F. & Bray,R.C.((1956) J. Chem. Soc. P:1219.

190. Babad, H. & Hassid, W.Z. (1964) J. biol. Chem. 239:945.
191. Babad, H. & Hassid, W.Z. (1966) J. biol. Chem. 241:672.
192. Barry, J.M. (1961) In Milk: the mammary gland and its secretion, Vol. P.369 (ed.) S.K. Kon & A.T. Cowie, Academic press, Inc, New York.
193. Bernhart, F.W. (1961) Correlation between growth-rate of the sucking of various species and the percentage of total calories from protein in the milk. Nature, 191, 358-360.
194. Bhavani, B. (1960) Indian J. med. Res. 48:654.
195. Bhagvat, K. & Sreeramamurthy, V.V. (1944) Indian J. med. Res. 32: 145.
196. Bhatia, K.L. (1997) Protective proteins of milk. Indian Dairyman, 49, 11-20
197. Bingham, E.W. & Zittle, C.A. (1962) Biochem. Biophys. Res. Commun. 7:408.
198. Bingham, E.W. & Zittle, C.A. (1963) Archs. Biochem. Biophys. 101:471.
199. Brodberg, U. ; Denton, W.L. ; Tanahash, N. & Enber, K.E. (1967) J. Biol. Chem. 242:391.
200. Cannan, R.K. ; Palmer, A.H. & Avery, R.J. (1961) Can. J. Comp. Med. 25:13.
201. Chandan, R.; Owen, E.G. & Cramond, B. (1951) Br. J. Nut. 5:228.
202. Chandan, R. & Shahani, K.M. (1964) J. Dairy Sci. 51:606.
203. Demuth, F. (1925) Biochem. J. 159:414
204. Ebner, K.E. ; Tanahashi, N. & Brodberg, U. (1967) Fedn. Proc. Fedn Am. Soc. Exp. Biol. 26:358.
205. -Fox, P.F. and McSweeney, P.L.H. (2003) Advanced Dairy Chemistry, Vol.1. proteins, 3rd edn. Kluwe academic – Plenum publ., New York.
206. Girt, V.K. ; Rao, P.B. & Rajagopalan, R. (19058) Fd. Res. 18:217.
207. Gordon, W.G. & Whittier, E.O. (1965) Fundamentals of Dairy
208. Chemistry, ED. Webb, B.H & Johanson, A.P. , AVI publi. p.45
209. Graham, W.R. & Kay, H.D. (1933) J. Dairy Res. 5:54.
210. Greenbank, G.R. & Pallansch, M.J. (1962) J. Dairy Sci. 45:440.

211. Groves, M.L. (1965) *Biochem. Biophys. Acta*, 100:154.
212. Gudnason, G.V. & Shipe, W.F. (1962) *J. Dairy Sci.*, 45:440.
213. Hwang, Q.; Ramachandran, K.S. & Whitney, R. (1967) *J. Dairy Sci.*, 50:723.
214. Jakob, E. and Puhan, Z. (1992) Technological properties of milk as influenced by genetic polymorphism of milk protein – a review. *Inter. Dairy J.*, 2, 157-178.
215. Jandal, J.M. (2000) Off-flavour in milk. *Beverage and Food World*, 27, 35-37.
216. Jenness, R. (1964) *J. Dairy Sci.*, 47:210.
217. Jolles, P. & Jolles, J. (1961) *Nature, Lond.*, 192:1187.
218. Jolles, P. and Fiat, N. (1979) The carbohydrate proteins of milk glycoproteins. *J. Dairy Res.* 46, 167-191.
219. Kanan, A. & Basu, K.P. (1951a) *Indian J. Dairy Sci.*, 4:8.
220. Kanan, A. & Basu, K.P. (1951b) *Indian J. Dairy Sci.*, 4:68.
221. Kay, H.D. & Mullen, J.E.C. (1950a) *Indian J. Dairy Res.*, 17:288.
222. Kay, H.D. & Mullen, J.E.C. (1950b) *Indian J. Dairy Res.*, 17:295.
223. Kay, H.D. & Mullen, J.E.C. (1950c) *Indian J. Dairy Res.*, 17:302.
224. Kay, H.D.; Aschaffenberg, R. & Mullen, J.E.C. (1949) *proc. 12th Int. Dairy Cong.* 2:743
225. Keenan, T.W. and Dylewski, D.P. (1985) Aspects of intracellular transit of serum and lipid phases of milk. *J. Dairy Sci.*, 68, 1025-1040.
226. King, N. (1955). *The milk fat globule membrane* mFarnham Royal, England.
227. Kumosinski, T.F. and Farrell, H.M. Jr. (1994) Solubility of proteins, salt – water interactions, in protein functionality in food systems, (eds N.S. Hettiarachchy and G.R. Ziegler), Marcel Dekker, New York, pp. 39-77.
228. Kumosinski, T.F., Brown, E.M. and Farrell, H.M. Jr. (1993a) Three-dimensional molecular modeling of bovine caseins: An energy – minimized  $\alpha$ -casein structure. *J. Dairy Sci.*, 76, 931-945.

- 229.Kumosinski,T.F. ,Brown ,E.M. and Farrell,H.M.Jr.  
(1993b) Three –dimensional molecular modeling of  
bovine caseins: a refined ,energy –minimized  $\kappa$ -casein  
structure.J.Dairy Sci.,76,2507-2520.
- 230.Larson,B.L. & Kendall,K.A.(1957)J.Dairy Sci. 40:377..
- 231.Maasz,C.(1909) Milchw. Zentbl.,5:329.
- 232.Majumder,G.C. &  
Ganguli,N.C.(1968a)Milchwiss.,23:561.
- 233.Majumder,G.C. & Ganguli,N.C.(1968b)Indian Dairy  
Sci.,21: 129.
- 234.Majumder,G.C. & Ganguli,N.C.(1968c)Indian Dairy  
Sci.,22: 193.
- 235.Martin,P. ,Brignon,G. ,Furet,J.P. and Leroux,C.  
(1996)The gene encoding  $\alpha$ s1-cn is expressed in human  
mammary epithelial cells during lactation.Lait ,76,523-  
535.
- 236.McMeekin,T.L. (1954).The proteins ,vol.II ,part A ,p.389.
- 237.Meister,A. (1963) Biochemistry of the amino acids ,Vol.  
1 ,academic press ,Inc. ,New York,p.439.
- 238.Mellon,E.F.;Korn, A.H. & Hoovers,S.R. (1953) J. Am.  
chem. soc. ,75:1,675.
- 239.Mephram,T.B.(1983)Biochemistry of laction ,Elsevier  
,Amsterdam.
- 240.Modi,V.V. ;Owen,E.C. & Proudfoot,R. (1959) Pro. Nutr.  
Soc. 18:1
- 241.Morton,R.K. (1953) Biochem.J. ,55:795.
- 242.Murphy,J.F. and Fox,P.F. (1991)fractionation of sodium  
caseinate by ultrafiltration.Food Chem. ,39,27-38.
- 243.Nrrschmann,H.(1949) Helv. Chem. Acta ,32:1,258.  
Papiz.M.Z. ,Sawyer,L. , Eliopouloes ,E.E. et al (1986)  
The structure of beta lactoglobulin and its similarity to  
plasma retinol-binding protein.Nature ,324 ,383-385.
- 244.Payer,T.A. (1964) Milchw. Farsch. ,16:457.
- 245.Polis,B.D. & Shmukier ,H.W. (1953) J.biol.Chem.  
,201:475.
- 246.Ribadeau –Dumas,B. ;Brinnon,G. ;Grosclaude,F. &  
Mercier,J.C. (1972) Eur. J. Biochem. ,25:505
- 247.Safewar,M. M. & Said ,M. (1956) Int. Dairy Cong. ,3:  
510.



248. Sjostrom ,G. (1949) proc. 12th int. Dairy Cong. ,2:743.
249. Shahani,K.M. (1966) J. Dairy Sci.,49:907.
250. Singh ,H. ,Fox ,P.F. and Cuddigan,M.(1993) Emulsifying properties of protein fractions prepared from heated milk Food Chem.,47,1-6.
251. Stewart,R.A. ;Platon,E. & Kelly ,V. (1958) J.biol. chem. ,232: 777.
252. Sutermeister,E. & Browne,F.L.K. (1939)Casein & its industrial application. Reinhold publ. Corporation ,new York.
253. Whitney,R. McL., Brunner,J.R. ,Ebner,K.E. et al (1976) Nomenclature of cow,s milk: 4th Rev..J.Dairy Sci. ,59,795.Wong,N.P. ,Jenness ,R. ,Keeney ,M. and Marth,E.H. (1988) Fundamentals of Dairy Chemistry ,3rd edn. ,AVI publishing ,Westport,CT.
254. Zittle ,C.A.(1964) J.Dairy Sci. ,47:202.
255. Zittle ,C.A. & Della Monica,E.S.(1950a)Archs Biochem. ,26:112.
256. Zittle ,C.A. & Della Monica,E.S.(1950b)Archs Biochem., biophs ,26:135
257. Zittle,C.A.& Della Monica,E.S.(1952a)Archs Biochem., biophs ,35: 321.
258. Zittle ,C.A. & Della Monica,E.S.(1952b)Archs Biochem. ,35:321.
259. Zittle,C.A.;DellaMonica,E.S.; Custer,I.H. & Rudd,R.K. (1965a) J.Dairy Sci. ,3 9:532.
260. Zittle,C.A.;DellaMonica,E.S.; Custer,I.H. & Rudd,R.K. (1965b) J.Dairy Sci. ,3 9:528.



الموضوع	الصفحة
المقدمة	5
الفصل الأول	
تركيب الحليب والعوامل المؤثرة عليه	
أ- مكونات الحليب الرئيسية	11
1. الماء	11
2. لبيدات أو دهن الحليب	11
3. بروتينات الحليب	12
4. سكر الحليب	12
5. الرماد	13
ب- المكونات الثانوية للحليب	13
1. الفوسفولبيدات	13
2. الكولسترول	13
3. الصبغات	13
4. الإنزيمات	14
5. الفيتامينات	14
العوامل المؤثرة على الإنتاج والتركيب الكيميائي للحليب	14
1. تأثير التغذية	15
2. تأثير السلالة	16
3. موسم الحلب	17
4. طول موسم الحلب	17
5. وقت الحلب	18
6. مرحلة الحلب	18
7. عدد مواسم الحلب	18
8. تأثير الحلب	18
9. الولادة	18

الموضوع	الصفحة
10. العمر	19
11. فترة الجفاف	19
12. الحمل	19
13. وزن الحيوان	19
14. الحلاب	19
15. الصفات الوراثية	19
16. الأب والام	20
17. درجة الحرارة	20
18. الفترة بين الولادتين	20
19. هرمونات	20
القيمة الغذائية	20
<b>الفصل الثاني</b>	
<b>دهون الحليب</b>	
الدهون أو اللبيدات	25
أهمية اللبيدات	26
العوامل المؤثرة على محتوى الدهن في الحليب	27
1. السلالة	27
2. الأجناس	27
3. الفردية	27
4. فترة الحلب	27
5. كفاءة عملية الحلب	28
6. إنتاج الحليب	28
7. مرحلة الحلب	28
8. فصل السنة	28
9. العمر	30
10. التهيج	30
11. تأثير مرض التهاب الضرع	30

الموضوع	الصفحة
12. حالة الحيوان عند الولادة	30
13. تناول الهرمونات	31
14. نوع العلف	31
15. ارباع الضرع	31
16. عوامل متفرقة	31
وجود الدهن في الحليب	31
أهمية حجم حبيبة الدهن في الحليب	32
1. فرز الحليب	32
2. خض القشطة	32
3. نقل الحليب والقشطة	32
4. صناعة الجبن	32
تصنيف اللبيدات	33
أولاً: اللبيدات البسيطة	33
أ. الكلسيريدات	33
أنواعها	34
1. الكلسيريدات الثلاثية	34
تسمية الكلسيريدات الثلاثية	37
ب. الكلسيريدات الثنائية	37
ج. الكلسيريدات الأحادية	38
ب. الشموع وأنواعها	38
أ. الشموع البسيطة	38
ب. الشموع المعقدة	39
ثانياً: اللبيدات المركبة	39
1. الفوسفوليبيدات	39
تسمية الفوسفوليبيدات	40
تصنيف الفوسفوليبيدات	42
الليسيثينات	43

الموضوع	الصفحة
السيفالينات	46
ج. البلازمالوجينات	47
د. الفوسفاتيديل اينوسيتول	47
هـ. اللايزوفوسفاتيديل ايثانول أمين أو كولين	48
و. السفنجوميلينات	48
الفوسفوليبيدات الأخرى في الحليب	49
الأحماض الدهنية في الفوسفوليبيدات	49
فصل وتقدير الفوسفوليبيدات	52
2. اللبيدات السكرية	53
أ. كانكليوسيدات	53
ب. السفنجوليبيدات السكرية	55
ج. اللبيدات الكبريتية	56
ثالثا: اللبيدات المشتقة	56
المواد غير المصبنة	57
المواد المصبنة	57
تصنيف آخر للبيدات	57
1. الكلسيروليبيدات	58
2. الهرمونات والستيرولات	58
3. الهيدروكربونات	58
4. الفيتامينات الذائبة في الدهن	60
5. البروستاغلاندينات	61
6. الكارنتين وكارنتينات الأسيل	61
7. مركبات الطعم	62
8. السيرمايدات والكلايكوسفنجوليبيدات	64
9. الكاروتينويدات	64
10. الأحماض الدهنية الحرة	67
11. البروتينات الدهنية	67

68	12. الكحولات
70	مكونات دهن الحليب
71	الأحماض الدهنية في الكلسيترول ثلاثي الأسيل واللبيدات الكلية
75	الأحماض الدهنية الثانوية في لبيدات الحليب
76	الأحماض الدهنية في استرات الكولسترول والكلسيروفوسفاتيدات
77	الأحماض الدهنية للسفنجوليبيدات الحليب
78	تسمية الأحماض الدهنية
79	تصنيف الأحماض الدهنية
79	1. الأحماض الدهنية المشبعة
80	2. الأحماض الدهنية غير المشبعة
86	مصادر للأحماض الدهنية من نوع trans
87	3. الأحماض الدهنية المتفرعة
88	4. الأحماض الدهنية الهيدروكسيلية
90	5. الأحماض الدهنية الكيتونية
90	6. الأحماض الدهنية الحلقية
91	العوامل الذي لها تأثير على تركيب دهن الحليب
95	فصل وتنقية الأحماض الدهنية في دهن الحليب
96	1. التبلور الجزئي
96	2. التقطير البخاري
96	3. التقطير الجزئي
97	4. تحضير وإزالة البروم من متعدد البروميدات
97	5. تبلور معقدات الأحماض الدهنية -اليوريا
97	6. فصل أملاح الرصاص
97	7. الفصل الكروماتوغرافيا الورقي
98	- الفصل الكروماتوغرافيا الغازي
100	- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
101	الستيرويدات

الموضوع	الصفحة
فصل الستيروولات	102
أنواع الستيروولات	102
أ. الكولسترول	102
تفاعلات الكولسترول	106
ب. السكوالين	106
ج. اللانوستيرول	106
د. الستيروولات الأخرى	107
الفيتامينات الذائبة في دهن الحليب	107
A	107
الكاروتينات	109
D	110
E	111
K	111
التخليق الحيوي للأحماض الدهنية في دهن الحليب	112
نشاط الكرش	116
نشاط الأحياء المجهرية	117
الدورة الدموية	117
نشاط الغدة اللبنية	117
التخليق الحيوي للأحماض الدهنية في الغدة اللبنية	117
أ. مسالك التفاعل	118
ب. التخليق للأحماض الدهنية منخفضة ومتوسطة الوزن الجزيئي	119
ج. مصادر الكربون والعوامل المختزلة	120
تخليق الأحماض الدهنية المشبعة	120
خطوات تخليق البامتيك	123
تخليق الأحماض الدهنية في امايتوكوندريا	126
تخليق الأحماض الدهنية غير المشبعة	126
التخليق الحيوي للكليسريدات الثلاثية	127
تخليق الفوسفوليبيدات	128



128	تخليق الكلسيروفسفولبيدات
129	تخليق حامض الفوسفاتيديك
130	تخليق الفوسفاتيديل ايثانول أمين
130	تخليق الفوسفاتيديل كولين
131	تخليق الفوسفاتيديل سيرين
131	تخليق الفوسفاتيديل اينوسيتول
131	تخليق السفنجولبيدات
132	تخليق السفنجوميلين
133	تخليق الكولسترول
133	تخليق الميفالونيت
135	تحويل الميفالونيت إلى السكوالين
137	تكوين الكولسترول
138	التركيب البنائي للبيدات في الحليب
138	أ. الكلسيرولات ثلاثية الاسيل
139	ب. الفوسفولبيدات
139	أهمية توزيع الأحماض الدهنية
140	الطعوم والطعوم الغريبة في الحليب
141	آليات تطور الطعم في الحليب ومشتقاته
141	1. النقل
141	2. التفاعلات الأنزيمية
142	3. التفاعلات غير الإنزيمية
142	أ. الأكسدة
143	ب. التسخين
143	ج. الإشعاع
143	4. التفاعلات الثانوية
143	أ. امركبات الاوكسجينية
144	ب. امركبات الكبريتية

الموضوع	الصفحة
ج. المركبات النيتروجينية	144
أنواع الطعوم الغريبة في الحليب	144
1. الطعوم المحفزة بالحرارة	144
2. الطعوم المحفزة بالضوء	145
3. الطعم المتأكسد	145
4. طعوم تحلل الدهن مائيا	146
5. الطعوم المحفزة بالبكتريا	146
6. الطعوم المحفزة بالنقل	147
7. الطعوم المتفرقة	147
تقسيم الطعوم	147
العوامل المؤثرة على الطعوم	147
مصادر الطعم في الحليب	149
1. كيتونات المثل	150
2. اللاكتونات	150
3. الالديهايدات	151
4. الكيتونات	152
التغيرات التي تحدث لدهن الحليب	153
أ. التغيرات الناتجة عن الأكسدة	153
ب. التغيرات غير التأكسدية	153
تقليل الطعوم الغريبة في الحليب	154
الطعوم في منتجات الألبان	155
1. طعم الجبن	155
2. طعم الحليب المعقم	155
3. منتجات الألبان المتخمرة	155
4. طعم الحليب الخام	156
5. الحليب المجفف	156
6. القشطة والزبد	156

الموضوع	الصفحة
7. السمنة	156
الصفات الفيزيوكيميائية للدهن والأحماض الدهنية في الحليب	156
1. الوزن النوعي أو الكثافة	157
2. درجة الغليان	157
3. درجة الانجماد	158
4. درجة الانصهار	158
5. تعدد الأشكال	159
6. قابلية الذوبان	160
7. اللزوجة	161
8. التوصيل الحراري	161
9. التوصيل الكهربائي	161
10. معامل الانكسار	161
11. امتصاص الطيف	162
12. امتصاص الروائح	162
13. قابلية التطاير في البخار	162
14. التناظر	163
15. تبلور دهن الحليب	164
16. عدم ثبات الدهن	164
17. التزنخ	165
18. الأكسدة	165
19. إضافة الهالوجين	165
20. الهدرجة	165
21. التصبن	166
22. التحلل المائي	166
23. الاستله	166
24. رقم الحامض	166
25. رقم التصبن	166

الموضوع	الصفحة
26. الرقم اليودي	167
27. رقم ريجارت – ميسيل	167
28. رقم بولنسكي	168
29. قيمة كرشنر	168
30. الرقم الاستيلي	168
31. قيمة البيروكسيد	169
أهم التغيرات في اللبيدات	169
التغيرات الكيميائية الذي تحدث في دهن الحليب	170
أولا: الأكسدة الذاتية في اللبيدات	170
1. أكسدة حامض الاوليك	172
2. أكسدة حامض اللينوليك	173
3. أكسدة حامض اللينولينيك	173
تحليل الهيدروبيروكسيدات	174
الأكسدة التلقائية	174
العوامل المؤثرة عليها	175
أ. العوامل المولدة للأكسدة	175
ب. مضادات الأكسدة	177
ج. العوامل الطبيعية والبيئية	178
مولدات الأكسدة	179
الحرارة	180
المعادن والأيونات	180
المعاملات الحرارية	180
حامض الاسكوربيك	181
الأوكسجين	181
التوكوفيرولات	182
السلفاهايدريل	182
الضوء	183

الموضوع	الصفحة
الرايبوفلافين	183
غلاف حبيبة الدهن	183
بروتينات الشرش	184
السايتوكرومات	184
إنزيم اللاكتوبيروكسيداز	184
إنزيم الزانثين اوكسيداز	184
النشاط المائي	184
الأس الهيدروجيني	184
التجنيس	185
الثايول	185
مضادات الأكسدة	185
طرق قياس الاكسدة	186
1. استكمال حامض الثايوباربتيوريك	186
2. اختبار بيروكسيد ثايوسيانات الحديدك	186
3. اختبار كرايس	186
4. اختبار البيروكسيدات	186
5. امتصاص الاشعة فوق البنفسجية	187
6. استهلاك الاوكسجين	187
7. قياس الفوتونات	187
8. فترة التحفيز	187
ثانيا: التزنخ وأنواع	187
1. تزنخ تحليلي	188
2. تزنخ اوكسيدي	188
3. تزنخ كيتوني	188
أنواع التحلل المائي للدهن	189
أ. تحلل مائي تلقائي	189
ب. تحلل محفز	190

الموضوع	الصفحة
تأثير تحلل الدهن مائيا	191
أ. عيوب الطعم	191
ب. عيوب تكنولوجية	191
ج. انتاج الطعم المرغوب	191
إنزيم اللايبيز في الحليب	192
تخصص انزيم اللايبيز	192
العوامل المؤثرة على نشاط انزيم اللايبيز	193
العوامل المثبطة للأنزيم	193
1. المثبطات الحرارية	193
2. التحريك	194
3. التجنيس	194
4. المثبطات الكيميائية	194
5. الاس الهيدروجيني	194
6. الضوء والاشعة المتأينة	194
غلاف حبيبة دهن الحليب	195
عزل غلاف حبيبة دهن الحليب	197
التركيب الكيميائي الاجمالي لغلاف حبيبة الدهن	198
مكونات غلاف حبيبة دهن الحليب	199
1. بروتين غلاف حبيبة الدهن	199
2. الليبيدات	201
3. مكونات الغلاف الاخرى	203
أ. المعادن النادرة	203
ب. الانزيمات	203
التركيب البنائي للغلاف	203
إفراز حبيبات دهن الحليب	204
العوامل المؤثرة على صفات غلاف حبيبة دهن الحليب	205
الدهن كمستحلب	206

207	قابلية ثبات مستحلب دهن الحليب
207	1. مستحلب الدهن
208	2. الشد السطحي بين الزيت والمصل
208	3. تكوين طبقة القشطة في الحليب
208	تحلل الدهن مائيا
208	تأثير عمليات التصنيع على دهن الحليب
209	1. تجهيز الحليب أو التزنج التحليلي
210	2. الفرز الميكانيكي
211	3. التجنيس
213	4. تسخين الحليب
215	العيوب الفيزيائية في الحليب ومنتجاته
215	- انفصال الدهن
215	- طبقة القشطة
215	- سمك التعتيق
215	- تريش القشطة
216	Bitty cream -
216	- الدهن الحر
216	5. الخزن
217	6. الخض
217	7. التعتيق
218	8. قابلية الخفق
218	9. سحب الماء
218	10. الانجماد
219	تداخلات البروتين - اللبيدات في الحليب ومنتجاته
219	مط تداخلات البروتين - اللبيدات
220	نوع المجاميع الرأسية
220	تداخلات الفوسفوليبيدات مع البروتينات

الموضوع	الصفحة
تداخلات الدهن - البروتين	220
العوامل المؤثرة على تداخل اللييدات - البروتينات	222
1. قابلية ثبات المستحلب	222
2. قابلية ثبات الرغوة	222
تأثير عمليات التصنيع على تداخلات اللييدات - البروتينات	223
1. التسخين	223
2. التجنيس	223
3. التركيز	224
4. التعتيق	224
5. الانجماد	224
تأثير تداخلات البروتينات - اللييدات على بعض الصفات	224
1. تكوين طبقة القشطة	224
2. قابلية الخفق	225
3. التجفيف والتجميد ومقاومة الانصهار	225
4. قابلية الثبات الحراري	226
5. الصفات الفيزيائية	226
6. تكوين الهلام	227
7. الانشطة التأكسدية وتحليل الدهن مائيا	227
8. ظهور مشاكل في الطعم	227
9. انتاج الجبن	227
التحويل الحيوي لدهن الحليب	228
1. التقانات الاحيائية الميكروبيولوجية	229
2. التقانات الاحيائية الانزيمية	229
تطبيقات دهن الحليب المحور	230
1. زيادة الطعم	230
2. نزع الكولسترول	231
3. اللييدات المركبة بنائيا	231



الموضوع	الصفحة
4. تحسين قابلية الهضم	232
5. تركيز الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع	232
الأهمية الغذائية للبيدات	232
أ. اللبيدات التركيبية	233
ب. اللبيدات الايضية	233
ج. لبيدات الخزن	234
قابلية هضم دهن الحليب	234
علاقة قابلية الهضم مع الأحماض الدهنية	234
دور الفيتامينات الذائبة في الدهن في التغذية	236
المراجع	236
<b>الفصل الثالث</b>	
<b>بروتينات الحليب</b>	
محتوى البروتين في الحليب	247
أهمية البروتين	250
عدم تجانس البروتين	251
الصفات الجزيئية لبروتينات الحليب	253
بروتينات الحليب الأساسية	255
أولاً: الكيزينات	255
توزيع النتروجين في بروتينات الحليب	255
وجود الكيزينات في الحليب	256
عدم تجانس الكيزينات	257
التركيب الكيميائي الأولي	258
التركيب الكيميائي للأحماض الأمينية	259
الاحماض الامينية في الطرف النتروجيني	261
حامض السياليك واهكسوزات الاخرى	261
ذوبان الكيزينات بواسطة الهجرة الكهربائية	262
عدم التجانس الدقيق في الكيزينات	262

الموضوع	الصفحة
تسمية الكيزينات	265
عائلة الكيزينات	265
ألفا - أس - كيزين	266
ألفا - أس - صفر - كيزين	266
ألفا - أس - 1 - كيزين	266
ألفا - أس - 2 - كيزين	268
بيتا - كيزين	270
كابا - كيزين	271
كاما - كيزين	274
أنواع الكيزينات	275
1. الكيزين عالي الكالسيوم	275
2. كيزين متوسط الكالسيوم	275
3. كيزين منخفض الكالسيوم	275
تأثير مرض التهاب الضرع على الكيزينات	275
بعض الصفات المهمة للكيزينات	276
1. التركيب الكيميائي	276
2. التركيب الكيميائي للأحماض الأمينية	276
3. التركيب البنائي	278
أ. التركيب البنائي الأولي	278
ب. التركيب البنائي الثانوي والثلاثي	278
التركيب البنائي لحبيبة الكيزين	279
4. الفسفور في الكيزين	280
5. الكربوهيدرات في الكيزين	283
6. الحجم الجزيئي	283
7. الصفة المحبة للدهن	284
8. تأثير أيون الكالسيوم	284
9. عمل المنفحة	284

الموضوع	الصفحة
10. ارتباط الكيزينات	285
11. قابلية ثبات حبيبة الكيزين	285
12. سعة الاستحلاب	286
13. اللزوجة	287
14. تكوين الرغوة	287
15. تكوين الهلام	287
16. صفة الخفق	288
17. الارتباط مع الحوامض والقلويات	288
18. الارتباط بالماء	288
19. الانحراف الضوئي	288
20. الاستقطاب	288
21. قابلية الذوبان	288
حبيبات الكيزين	289
نماذج حبيبات الكيزين	290
أ. نموذج وو	291
ب. نموذج باري-كارول	292
نماذج التركيب البنائي الداخلي	292
أ. نموذج كارنير-دوماس	292
ب. نموذج روز	292
نماذج الوحدات الفرعية	293
القوى المسؤولة عن قابلية ثبات حبيبة الكيزين	294
1. التداخلات المحبة للدهن Hydrophobic	294
2. التداخلات الألكتروليتية	296
3. الأواصر الهيدروجينية	296
4. أواصر الكبريتيد الثنائية	297
5. فوسفات الكالسيوم الغروية	297
طبيعة الوحدات الفرعية لحبيبة الكيزين	298

الموضوع	الصفحة
تجمع الوحدات الفرعية لحبيبات الكيزين	299
التركيب الكيميائي لحبيبة الكيزين	299
تنظيم حجم حبيبة الكيزين	300
طبيعة حبيبة الكيزين	300
تركيب سطح حبيبة الكيزين	301
حامض السياليك في حبيبة الكيزين	301
دور الكالسيوم في تركيب حبيبة الكيزين	301
دور استرات فوسفات الكيزين	302
تخليق حبيبة الكيزين	303
قابلية ثبات حبيبة الكيزين	304
العوامل المؤثرة على قابلية الذوبان	305
1. الأملاح	305
2. الأس الهيدروجيني	305
3. درجة الحرارة	306
4. المعاملة الحرارية للحليب	306
5. سحب الماء	306
6. تداخل البروتينات	306
7. الشحنات	306
عدم ثبات حبيبة الكيزين	307
1. التحميض	307
2. إضافة الكالسيوم	307
3. الكحول	307
4. التحلل المائي للبروتين	308
5. التخثر الحراري	308
العوامل المؤثرة على قابلية الثبات الحراري	310
أ. تأثير بروتينات الشرش	310
ب. تأثير الكيزينات على التخثر الحراري	310

الموضوع	الصفحة
6. التختثرات الانزيميه	311
تختثرات الإنزيمات المحللة للبروتينات	311
المرحلة الاولى	312
المرحلة الثانويه	316
التغيرات في تركيب حبيبة الكيزين	319
ارتباط الكيزينات مع حبيبة الكيزين	319
1. ارتباط ألفا - أس - 1 - كيزين	319
2. ارتباط بيتا - كيزين	319
3. ارتباط كابا - كيزين	320
4. التداخلات بين ألفا - أس - 1 - كيزين وكابا - كيزين	320
تأثير مرض التهاب الضرع على حبيبة الكيزين	321
تطبيقات الكيزينات	321
1. المعجنات	321
2. منتجات الالبان	321
3. المشروبات اللبنية	322
4. المنتجات المجمدة	322
تفاعلات الكيزينات	322
1. تفاعل الكيزين مع الفورمالديهايد	322
2. التفاعلات اللونية	323
3. التفاعل مع مركبات الهالوجين	323
فصل وتقسيم الكيزينات	324
1. الطرق التقليدية لفصل الكيزين	324
2. التقسيم بواسطة قابلية الذوبان في الماء	325
3. طريقة الكحول	326
4. طريقة اليوريا	326
5. طريقة كلوريد الكالسيوم	326
التحلل المائي للكيزين	327

327	1. التحلل الحامضي
327	2. التحلل الانزيمي
327	تأثير المنفحة على الكيزينات
328	مراحل تخثر الحليب بالمنفحة
328	1. المرحلة الاولى
329	2. المرحلة الثانوية
330	3. المرحلة الثالثة
331	العوامل المؤثرة على تخثر الحليب
331	1. الاس الهيدروجيني
331	2. تركيز المادة الذي يعمل عليها الانزيم
331	3. تاريخ درجة الحرارة
331	4. درجة الحرارة
332	5. تباينات طبيعة الحليب
333	6. تأثير الكالسيوم
333	7. تأثير الانزيم
333	آلية انزيم الرنين
333	فعل الرنين
334	صفات المنفحة
334	تركيب الاحماض الامينية للرنين
334	العوامل المؤثرة على قابلية ثبات الرنين
335	حساسية الكيزين للمنفحة
335	1. تحرير حامض السياليك
336	2. تطوير التعكير في الحليب مع المنفحة
336	تقييم نشاط المنفحة
337	تقدير المنفحة بواسطة طريقة التعكير
337	مخثرات الحليب
338	1. المخثرات الحيوانية

الموضوع	الصفحة
2. المصادر البكتيرية	338
3. المصادر الفطرية	339
4. المخثرات النباتية	339
تقدير فعالية التخثر	340
تقدير الفعالية التحليلية	340
قياس قوة شدة التخثر	341
نشاط تخثر الحليب	341
الصفات الوظيفية للكيزينات	341
1. قابلية الذوبان	341
2. اضافة الماء	341
3. تكوين الهلام	342
4. النشاط السطحي	342
ثانيا : بروتينات الشرش	343
عدم تجانس بروتينات الشرش	344
أنواع بروتينات الشرش	345
أ- بيتا - لاكتوكلوبيولينات	345
عدم التجانس الدقيق	346
تركيب الاحماض الامينية	346
وجود الكبريت	347
محتوى الكربوهيدرات	348
التركيب البنائي	348
1. التركيب البنائي الاولي	348
2. التركيب البنائي الثانوي	349
3. التركيب البنائي الثلاثي	349
4. التركيب البنائي الرباعي	349
الوظيفة الفسيولوجية	350
صفات بيتا لاكتوكلوبيولينات	350

الموضوع	الصفحة
1. الحجم الجزيئي	350
2. الارتباط	350
3. التفكك	351
4. ثوابت الترسيب	351
5. تركيب الاحماض الامينية	351
ب- ألفا لاكتالبيومين	351
التركيب الكيميائي للاحماض الامينية	352
الاشكال الوراثية	352
التركيب البنائي	353
1. التركيب البنائي الاول	353
2. التركيب البنائي الثانوي	353
3. التركيب البنائي الثلاثي	353
4. التركيب الرباعي	353
الوظيفة الحيوية	354
الكربوهيدرات	354
ارتباط المعادن وقابلية الثبات الحراري	354
تأثير مرض التهاب الضرع على بروتينات الشرش	354
طرق فصل بروتينات الشرش	355
الصفات الفيزيوكيميائية لبروتينات الحليب	358
1. التركيب الهلامي	359
2. صفات الخفق وتكوين الرغوة	361
3. قابلية الذوبان	362
4. صفة الاستحلاب	362
5. الارتباط بالماء	364
6. اللزوجة	364
العوامل المؤثرة على الصفات الفيزيوكيميائية لبروتينات الشرش	364
1. العوامل التركيبية	364



الموضوع	الصفحة
أ. تركيب الشرش	364
ب. تركيب بروتين الشرش	365
2. المعاملات الحرارية	365
3. فصل وتقسيم بروتينات الشرش	366
4. الفصل الكهربائي والكروماتوغرافيا	367
5. صناعة الجبن أو الكيزين	367
6. عوامل التعقيم	368
بروتينات الحليب الثانوية	368
1. الكلوبوليونات المناعية	369
1. التركيب البنائي	370
IgG	371
IgA	372
IgM	372
IgE	373
IgD	373
محتوى Ig	373
2. المواد النتروجينية غير البروتينية	374
3. البروتيوز - ببتون	375
تأثير الخزن على البروتيوز - ببتون	377
تأثير الترسين على البروتيوز - ببتون	378
تأثير الحرارة على البروتيوز - ببتون في الحليب	378
4. اللاكتوفيرين والترانزفيرين	378
5. بروتينات غلاف حبيبة الدهن	379
6. بيتا-2- ميكروكلوبوليونات	382
7. ألفا - كلايكوبروتينات	382
8. ألبومين مصل الدم	382
9. البروتينات المرتبطة بالمعاد	383
10. اوستيوبونتين	384

384	11. البروتينات المرتبطة بالفيتامين
385	12. angiogenins
386	13. kininogen
386	14. glycoproteins
386	15. Growth factors
387	16. إنزيمات الحليب الطبيعية
388	17. الببتيدات الفعالة حيويًا
389	18. البروتينات ذات العلاقة بالنوعية
389	تحضير بروتينات الحليب
390	أولاً: الترسيب الحامضي أو التعادل الكهربائي
390	ثانياً: الطرد المركزي
390	ثالثاً: الطرد المركزي للحليب المدعم بالكالسيوم
391	رابعاً: salting-out
391	خامساً: الترشيح الفائق
391	سادساً: الترشيح الهلامي
391	سابعاً: الترسيب بالايثانول
392	ثامناً: الترسيب المجمد
392	تاسعاً: تخثر المنفحة
392	عاشراً: الطرق الأخرى لتحضير بروتينات الشرش
392	أولاً: تحضير الكيزين
394	أنواع طرق تحضير الكيزين
394	أ. طرق تحضير الكيزين لأغراض البحث
394	ب. تحضير الكيزين للأغراض الصناعية
395	طرق فصل الكيزينات
395	1. التخثر بالمنفحة
395	2. الترسيب بالحامض
396	3. كيزين الطرد المركزي عالي السرعة

الصفحة	الموضوع
396	4. الطرد المركزي للحليب المدعم بالكالسيوم
396	5. طريقة Salting out
396	6. الترشيح الفائق
397	7. الترشيح الهلامي
397	8. الترسيب بالايثانول
397	9. الترسيب بالانجماد
398	10. الكيزينات المشاركة
398	ثانيا: تحضير بروتينات الشرش
398	أ. تحضير بيتا لاكتوكلوبيولين
399	ب. تحضير الفالكتالبيومين
400	ثالثا: تجفيد البيومين مصل الدم
400	تحويل بروتينات الحليب
401	أولا: تحويل كيميائي
403	1. الاسيله
404	2. السكسنة
406	3. الاسترة
407	4. اضافة الاميد
408	5. الفسفرة
409	6. اضافة الثايول
409	7. الالكلة الاختزالية
410	8. الروابط التساهمية للاحماض الامينية
410	9. اضافة بيروكسيد الهيدروجين
410	10. اضافة القلوي
411	11. النترته
411	12. اضافة الكربوهيدرات
411	13. الاستله
411	14. الاكسدة

الموضوع	الصفحة
ثانيا: تحوير إنزيمي	412
ثالثا: تحوير حراري	413
بروتينات الحليب المحورة	414
تأثير عمليات التحويل على الصفات الفيزيائية للبروتينات	415
طرق تقدير الصفات الوظيفية للبروتينات المحورة	415
تأثير المعاملات الحرارية على بروتينات الحليب	417
التغيرات في بروتينات الحليب خلال المعاملة الحرارية	420
1. انخفاض الاس الهيدروجيني للحليب	421
2. ترسيب فوسفات الكالسيوم	421
3. دنثرة بروتينات الشرش وتداخلها مع الكيزين	422
4. تفاعلات ميلارد	422
5. تحوير الكيزين او التغيرات الحرارية في الكيزين	423
أ. ازالة الفسفور	423
ب. التحلل المائي للبروتين	423
6. التغيرات في التركيب الحبيبي للكيزين	424
أ. تجمع وتفكك حبيبات الكيزين	424
ب. طاقة زيتا	424
ج. ارتباط الماء	424
تأثير الحرارة على بروتينات الحليب	425
أ. تأثير الحرارة على الكيزينات	425
ب. تأثير الحرارة على بروتينات الشرش	427
قابلية الثبات الحراري والعوامل المؤثرة عليها	430
العوامل المؤثرة على وقت تخثر الحليب	431
العوامل المؤثرة على قابلية الثبات الحراري لبروتينات الحليب	431
1. تأثير بيتالاكتوكلوبولين	431
2. بروتينات المصل الاخرى	431
3. كابتا كيزين	432

الصفحة	الموضوع
432	4. فوسفات الكالسيوم الغروية
432	5. التسخين الاول
433	6. التركيز
433	7. تأثير الاس الهيدروجيني
434	8. تأثير المواد المضافة
434	أ. الملح
434	ب. الالديهايدات والسكريات
434	ج. اليوريا
435	9. تأثير التجنيس
435	التداخلات بين البروتينات بسبب المعاملات الحرارية
436	تأثير المعاملات الحرارية على بعض صفات بروتينات الحليب
436	أ. التغيرات بدرجة حرارة بين 4-60م
437	ب. التغيرات بدرجة حرارة بين 60-100م
438	ج. التغيرات بدرجة حرارة 100 - 150م
439	التغيرات الفيزيوكيميائية في الحليب بدرجة 140 م
439	1. انخفاض في الاس الهيدروجيني
439	2. ترسيب فوسفات الكالسيوم الذائبة مع تحرير ايون الهيدروجين
439	3. ازالة الفسفور من الكيزين
439	4. اللون البني
439	5. تحلل الكيزين مائيا
440	6. الارتباط العرضي
440	7. دنثرة بروتينات الشرش
440	8. ارتباط وتشتت حبيبات الكيزين
440	9. التغيرات عند اضافة الماء
440	10. الجهد السطحي
440	التغيرات الفيزيوكيميائية لبروتينات الحليب خلال التعقيم والخزن
440	أ. التغيرات في الحليب بعد التعقيم مباشرة

441	ب. التغيرات في البروتينات خلال الخزن
445	التغيرات في بروتينات الحليب خلال الخزن المبرد
446	أ. تفكك حبيبات الكيزين خلال الخزن المبرد
447	ب. تغيرات في الصفات التكنولوجية
448	ج. التحليل المائي للبروتينات خلال الخزن المبرد
448	1. تحليل بيتا - كيزين
449	2. تحليل الفا - اس - كيزين
450	الأهمية التكنولوجية للتحلل المائي للبروتين في الحليب
450	تأثير التجميد على بروتينات الحليب
450	بروتينات الحليب الوظيفية
451	الدلائل لتقدير قساوة المعاملات الحرارية
452	1. الانزيمات كدليل للمعاملات الحرارية
452	أ. الفوسفاتيز القلوي
452	ب. كاما كلوتاميل ترانزفيريز
452	ج. اللاكتوبيروكسيديز
452	د. البروتينات او البروتينيزات
453	2. المركبات الثانوية للمعاملات الحرارية كدليل
453	أ. الفيوروسين والبيريدوسين
453	ب. اللايسين المتوفر
454	ج. لايسينو الانين
454	د. اللاكتيولوز
454	3. العدد الحراري
455	4. نتروجين بروتينات الشرش الذائبة
455	5. تغيرات اللون
456	6. التغير في الاس الهيدروجيني
457	7. التغيرات في اللزوجة
457	8. تغير السلفاهيدريل

الموضوع	الصفحة
9. تقدير مركبات الكبريت	457
10. دليل نتروجين بروتين الشرش	457
11. التغيرات في تركيب حبيبة الكيزين	458
12. تخثر الحليب بالمنفحة	458
البروتينات والببتيدات الفعالة حيويًا	458
1. اللاكتوبيروكسيداز	459
2. اللاكتوترانزفيرين	460
3. الكلوبيولينات المناعية	461
4. البروتينات المرتبطة بالفيتامينات	461
5. عوامل النمو	461
6. عوامل بيفيدس	462
7. محلات بروتين الحليب	464
أ. الببتيدات الكبيرة	464
ب. الببتيدات الفسفورية	464
ج. كيزينو مورفينات	464
د. الببتيدات المحورة مناعيا	465
هـ. الببتيدات المحورة من اللويحات	465
و. مثبط انزيم امينو ببتيداز	466
ز. الببتيدات المرتبطة مع كامودولين	466
ح. الببتيدات القاتلة للبكتريا من لاكتوترانزفيرينات	466
ط. الببتيدات المضاد للبكتريا	467
تخليق وإفراز بروتينات الحليب	467
مصدر الأحماض الأمينية	467
نقل الأحماض الأمينية	468
تخليق بروتينات الحليب	468
مولدات بروتينات الحليب	470
تحويلات السلسلة الببتيدية المتعددة	472

473	التركيب البنائي والايضاح لجينات بروتين الحليب
473	تناول الاحماض الامينية بواسطة اللبائن
474	الية تخليق بروتينات الحليب في الغدد اللبنية
476	مراحل تكوين البروتينات في الضرع
477	1. مرحلة تنشيط الاحماض الامينية
478	2. مرحلة التثبيت
478	3. مرحلة الاستطالة
478	4. مرحلة الانتهاء او التحرير
478	5. مرحلة الطوي والتصنيع
478	اضافة الفسفور الى الكيزين في الضرع
480	اضافة الكربوهيدرات الى البروتينات في الضرع
480	تكوين الروابط العرضية للكبريتيد الثنائي
480	تفاعلات الكربوكسيل
481	التجمع الحيوي لحبيبات الكيزين في الضرع
481	السيطرة الهرمونية على تركيب البروتين بواسطة الغدد اللبنية
481	العوامل المضادة للبكتريا الطبيعية في الحليب
481	1. النظام المناعي
482	2. البلعمة
482	3. بروتينات الشرش
483	4. الاحياء المجهرية
485	5. الببتيدات
485	6. النشاط التحويري المناعي
485	7. امضادات الحياتية وببتيدات الحماية
486	8. مضادات التخثر
486	9. مضادات ارتفاع الضغط
486	العوامل المضادة للبكتريا الخارجية
486	1. الزيوت النباتية



الموضوع	الصفحة
2. المستخلصات النباتية	486
3. مشتقات الحشرات	487
القيمة الغذائية لبروتينات الحليب	487
تقدير القيمة الغذائية	490
1. التقييم الكيمياوي الحيوي	490
2. التقييم الحيوي	493
نوعية البروتين	493
أهمية الكيزين في التغذية	498
أهمية بروتينات الشرش	500
الأهمية الحيوية للبروتينات	503
توفر الأحماض الأمينية من بروتينات الحليب	504
تأثير المعاملات الحرارية المختلفة على نوعية بروتينات الحليب	505
التغير خلال هضم البروتين	506
المراجع	507





















# كيمياء الالبان

الجزء الأول



عمان  
تلفاكس +962 6 4640679  
ص.ب 184248 عمان 11118 الاردن  
info.daralmostaqbal@yahoo.com  
مختصون بإنتاج الكتاب الجامعي



دار البديهة ناشرون وموزعون

عمان - وسط البلد - تلفاكس : +962 6 4640679  
ص.ب 184248 عمان 11118 الاردن  
Info.daralbedayah@yahoo.com  
خبراء الكتاب الأكاديمي